UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE : OXYDATION DE CO ET DE C_6H_6 AU CONTACT DES HOPCALITES

par Paul METAIZEAU
Ingénieur ENSIC
Licencié es Sciences

1954

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555804_0009

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

THESES

Présentées

à la Faculté des Sciences de NANCY

pour obtenir

le titre d'Ingénieur Docteur

par

M. Paul METAIZEAU

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences

1ère THESE : Etude sur la catalyse hétérogène : Oxydation de CO et de C_6H_6 au contact des hopcalites.

2ème THESE : L'extraction liquide liquide.

Soutenues le 25 NOV. 1954 devant la Commission d'Examen.

Président ..... MM. LETORT

Examinateurs ..... AUBRY, GIBERT, MALAPRADE

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. URION

Assesseur : M. REMY

Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS (E.), GUTTON, CROZE, DARMOIS (G.), RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, BOUIN, LERAY, HUSSON, MAUDUIT, DONZELOT, JOLY, COURTOT, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE.

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. DELATOUR, RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM.	CORNUBERT	Chimie organique
	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DE MALLEMANN	Physique
	CHEVALLIER	Physique
	URION	Chimie biologique
	DELSARTE	Analyse supérieure
	REMY	Zoologie
	ROUBAULT	Géologie
	LETORT	Chimie minérale
	DIEUDONNE	Mécanique rationnelle
	GUERIN	Chimie industrielle
	GAUTHIER	Mathématiques appliquées
	DODÉ	Chimie physique et Electrochimie
	VEILLET	Biologie animale
	ECHEVIN	Botanique
	WAHL	Chimie organique et industrielle
	BARRIOL	Chimie théorique
	GODEMENT	Calcul différentiel et intégral
	GOUDET	Electrotechnique
	OLMER	Physique appliquée
	BIZETTE	Physique
	GUILLIEN	Physique
MM.	LEGRAS	Mathématiques
	DUBOIS	Chimie
	AUBRY	Chimie
	WARNER	Botanique
	BESSON	Chimie Minérale
	CHAPELLE	Physique
	DAVID	Chimie biologique
	COMOLET	Mécanique physique
MM.	FAIVRE	Physique de l'état métallique
	GIBERT	Physico-chimie industrielle
	BOLFA	Minéralogie
	FRUHLING	Radiotechnique
	GAYET	Physiologie
	MILLOT	Géochimie

Secrétaire : M. LAPOINTE

A MES PARENTS

Témoignage de profonde gratitude
et de reconnaissance.

Le travail que nous allons exposer a été effectué sous la direction de Monsieur MALAPRADE, Maître de Conférences. Chaque jour présent pour une aide ou un conseil jamais imposé, notre Maître nous a confondu par sa délicatesse naturelle qui le fait tant aimer de ses élèves. Nous ne saurions malheureusement exprimer en quelques lignes la reconnaissante gratitude que nous lui devons pour son enseignement dont la moindre part n'a pas été la rigueur de l'honnête scientifique.

Monsieur le Professeur LETORT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, a choisi le sujet de ce travail et nous a honoré de sa présence à la présidence du jury chargé d'en examiner le rapport; nous lui exprimons notre gratitude pour l'intérêt constant qu'il nous a témoigné tout au long de nos 6 années d'études.

Nous sommes également heureux de présenter nos remerciements à Monsieur le Professeur AUBRY auprès duquel nous avons toujours trouvé les plus amicaux conseils et à Monsieur le Professeur GIBERT qui a choisi notre second sujet parmi les "Units Operations" proches de notre travail industriel.

Cette thèse, favorisée par l'aide scientifique de Messieurs les Professeurs de l'E.N.S.I.C. et de leurs élèves, n'a été possible que grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique en ce qui concerne sa préparation, et de la Société SOLVAY pour sa parution.

--=oOo=--

BIBLIOGRAPHIE

		Année	Série	Tome	Page
1	Z - Anorg. Chem.	1901		27	81
2	J. Am. Chem. Soc. Lamb & Larson	1919		41	1908
3	Bull. Soc. Chim. F. Dolique & Galindo	1943		10	64
4	J. Ind. Eng. Chem. Lamb, Bray & Frazer	1920		12	213
5	J. Am. Chem. Soc.	1923		45	2305
6	Z. für Phys. Chem. Leblanc & Möbius	1929		142	151
7	J. Am. Chem. Soc.	1946			301
8	Am. Chem. Soc. Lamb & Wevail	1925		47	123
9	J. Soc. Chim. Ind. Japan Sekaï, Hukuyama et Okuma	1942		45	25-33
10	J. Chem. Phys. Russe Schurmovskaïa	1937		9	230-238
11	Monatsch Hüttig	1948		79	581
12	C.A.	1947 1947		41 41	2974 4366e
13	Memorial des Serv. Chim. de l'Etat Mathieu	1944		31	299
14	J. Phys. Chem. S.Z. Roginskii	1948		32	1360
15	C.A. S.Z. Roginskii & Keïer	1947			6801e
16	Z - für Phys. Chem. Leblanc & Wehner	1934			168
17	Atti. R. Accad. Lincei Natte	1926		4	48
18	Gazetta Chimica Ital. Natta & Strada	1928		58	419
19	Pierre DUBOIS (Thèse)	1935			

...

BIBLIOGRAPHIE (suite 1)

		Année	Série	Tome	Page
20	C.R. • Georgeu	1888		107	999 & 1150
21	Bull. Soc. Chimique Carnot	1889	3	1	279
22	Métallurgie	1910		7	323
23	Bull. Soc. Chimique Lachaud & Lapierre	1892	3	7	600
24	Analytical Chemistry M. Shepherd	1947		19	77
25	Proc ROY Soc. A. Nerwitt & Burgoyne	1936		153	448
26	Abhandlungen des Deutschen natur. med.	1912		3	57
27	C.R. Carnot	1883		96	1144
28	Z. Anorg. Chem.	1903			
29	Z. Ann. Chim. F. Trombe & M. Foex	1943		18	97
30	Bull. Soc. Chim. Haldun N. Terem	1939		6	664
31	Bull. Soc. Chim. Valensi	1937	5	4	668
32	Bull. Soc. Chim. Markowska & Valensi	1939	5	6	1522
33	Ann. Chimie Trombe & Foex	1943	11	18	97
34	C.R. Chauvenet & Valensi	1937		205	317
35	Bull. Soc. Chimie Valensi	1937	5	4	405
36	J.A.C.S.	1950			856
37	Am. Chem. Soc. DR. Merrill & ChC.Scalione	1921		43	1982-2002

...

BIBLIOGRAPHIE (suite 2)

		Année	Série	Tome	Page
8	J. Am. Chem. Soc. Selwood & K.Wethington	1949		71	693
9	Trans. Faraday Soc. Puttre, Eschner, Perrin	1946		42	335
0	Annales de l'Office National des Combustibles Liquides E. Audibert	1933		Nov.-Déc.	1003

-=oOo=-

-= P L A N =-

INTRODUCTION

I - PREPARATION et ANALYSE des CATALYSEURS

§ 1 - Méthodes analytiques

- Métal
- Oxygène actif
- Impuretés

§ 2 - Préparations des oxydes

A - Voie humide
B - Voie sèche

§ 3 - Variations de la formule des produits en fonction de la température.

II - OXYDATION de CO

§ 1 - Appareillage

A - Distribution du mélange air CO
B - Tube à catalyse
C - Récepteur des gaz

§ 2 - Dosage de CO

A - Méthode différentielle
B - Méthode au sulfure de Selenium

§ 3 - Marche d'une expérience

§ 4 - Résultats.

III - OXYDATION du BENZENE

a) - Généralités - § 1 - Appareillage

§ 2 - Marche d'une expérience

A - Air saturé en benzène
B - Air non saturé en benzène

b) - Produits manganiques

§ 1 - Expériences

A - Sur 1 mg/minute
B - Sur air saturé
C - Comparaison

§ 2 - Phénomènes secondaires

A - Amorçage et empoisonnement

1/ Mise en évidence
2/ Conditions d'obtention
3/ Destruction
4/ Amorçage à rebours

B - Usure
C - Etude des produits

§ 3 - Catalyse proprement dite

A - Réduction par le benzène
B - Oxydation par l'air
C - Explication possible

c) - Produits cobaltiques

§ 1 - Expériences

A - Sur 1 mg/minute
B - Sur air saturé

§ 2 - Phénomènes secondaires

§ 3 - Expériences sur 10 mg de catalyseurs

§ 4 - Etude des produits

CONCLUSION

-=oOo=-

- INTRODUCTION -

Nombre d'ouvrages traitent de l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène de l'air en présence d'hopcalite : (mélanges d'oxydes métalliques plurivalents: Manganèse, Cobalt, Cuivre argent, etc...).

Dans la majeure partie de ces textes, les auteurs recherchent, disons empiriquement, des formules d'hopcalites particulièrement "actives"; activité contrôlée, en France, par l'épreuve règlementaire du Cahier des Charges :

" Dans un tube de verre ,on dispose une colonne de produit de 20 mm de diamètre et 40 mm de hauteur. Le produit, maintenu dans un thermostat à 18° C,est soumis à un courant d'air de 50 litres/heure, renfermant 0,5 % de CO et saturé de vapeur d'eau à 18°. Avec ce mode opératoire une hopcalite normale doit catalyser la combustion de 90 % du CO pendant au moins une minute."

Le problème réside donc dans une recherche de produits catalysant un temps supérieur : d'où l'étude de mélanges, états granulométriques, porosités, densités apparentes ou vraies (7) .... Tous ces auteurs reconnaissent par ailleurs, que leurs hopcalites cessent de fonctionner à la suite d'un empoisonnement du à H_2O (8); c'est de la résistance à cet empoisonnement plus que de l'activité intrinsèque qu'ils se préoccupent, étudiant, répétons-le, une amélioration pratique et non l'explication d'un mécanisme.

D'autres auteurs se sont attachés, généralement sur un seul des oxydes entrant dans la composition des hopcalites pour plus de simplicité, à ce mécanisme catalytique ou à un phénomène pouvant s'y rattacher : telle l'étude de l'adsorption de CO et O_2 par les oxydes de manganèse (SEKAI, HUKUYAMA et OKUMA(9)).

D'une façon générale, les phénomènes catalytiques ont donné lieu à de nombreuses théories, rapidement réduites à trois. Parmi elles, la théorie physique est à peu près complètement abandonnée aujourd'hui, et les théories du composé intermédiaire et des centres actifs sont les seules auxquelles s'arrêtent plus volontiers les théoriciens modernes, la doctrine du composé intermédiaire étant de préférence avancée dans le cas d'une catalyse homogène et celle des centres actifs pour un catalyseur hétérogène, que ces centres soient considérés comme étant des atomes ou des défauts de structure à deux ou trois dimensions.

L'hopcalite, catalyseur hétérogène, relèverait donc d'un mécanisme habituellement régi par la théorie des centres actifs comme l'article de SCHURMOVSKAÏA (10) le suggère. Inversement sa constitution d'oxydes plurivalents autoriserait une possible oxydo-réduction, que CO s'oxyde directement aux dépens de l'hopcalite (12) ou de l'ozone donnée par l'oxygène de l'air au contact de l'oxyde (HÜTTIG (11).

Enfin M. MATHIEU (13) émet une explication qui tient à la fois des deux théories; pour lui, le constituant MnO_2 est actif dans la mesure où, préparé à partir d'un CO_3Mn,H_2O, il a conservé la structure du carbonate, c'est-à-dire dans la mesure où sa structure est lacunaire, caractérisée par la présence de "trous" ayant la forme de la molécule CO. Cette dernière vient se combiner à l'oxygène de MnO_2 avant de repartir sous forme de CO_2 cependant que MnO se réoxyde au dépens de l'air. Ces "lacunes" que d'aucuns pourraient nommer centres actifs, permettraient donc l'oxydo-réduction des oxydes qui en comportent.

Rapprochons de ces idées une observation de ROGINSKII (14-15) sur le CO_3Ni dont 33 % est transformé en NiO et qui se révèle aussi actif que NiO pur; notons que pour MATHIEU l'activité est définie comme il est indiqué au début de ce chapitre : c'est donc peut-être autant la résistance à l'empoisonnement que l'effet catalytique qui diminue lorsque la structure du carbonate disparait.

Comme ces auteurs, mais négligeant les phénomènes d'empoisonnement par l'eau en opérant soit à l'abri de toute humidité, soit à température élevée, nous nous sommes attachés à l'étude du pouvoir catalytique des oxydes de manganèse et de cobalt, constituants les plus fréquents et les plus abondants des hopcalites.

Ces deux métaux présentent de nombreuses analogies dont celle d'être plurivalents : d'où les oxydes MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2 ; CoO, Co_3O_4, Co_2O_3 ; d'autres oxydes, en grand nombre, ont été décrits et s'ils sont aujourd'hui réfutés pour la plupart par les rayons X, du moins montrent-ils l'infinité des états oxygénés du Cobalt et du Manganèse.

Ces états oxygénés, comment se présentent-ils ? Différemment, semble-t-il, et c'est là un point intéressant.

Ainsi l'étude aux rayons X a conduit LEBLANC et WEHNER (16) à montrer qu'en oxydant lentement MnO, les raies de Mn_3O_4 apparaissent nettement dès $MnO_{1,15}$ et qu'un produit $MnO_{1,70}$ par exemple donne les raies de MnO_2 et Mn_2O_3. L'oxygène semble donc se combiner chimiquement au fur et à mesure de son introduction pour donner l'oxyde immédiatement supérieur quant à sa teneur en oxygène.

Par contre, LEBLANC et MOBIUS (6), confirmés par NATTA (17-18), montrent que l'oxygène fixé sur CoO, parfois même en quantité supérieure à celle nécessaire pour atteindre Co_3O_4, ne permet d'obtenir aucune des raies de ce corps. De même $CO_2O_{<3}$ présente seulement les raies de Co_3O_4 ; " Il est possible, dit LEBLANC, que tout l'oxygène soit sous forme d'une couche monomoléculaire à la surface extérieure des particules."

L'oxygène serait donc lié chimiquement dans le cas du manganèse et adsorbé, par exemple, dans le cas du cobalt; quoique les forces de liaison réticulaire et d'adsorption soient du même ordre de grandeur, il y a là une différence importante sur laquelle nous reviendrons.

Autre caractéristique intéressante : une température élevée en présence d'air, conduit à des oxydes peu oxygénés, mais différents : CoO (26) et Mn_3O_4 (27).

Enfin les oxydes cobaltiques sont plus facilement réduits que leurs correspondants manganiques. Ainsi MnO résiste aux réducteurs dans des conditions où CoO est réduit (28).

Nous avons pensé que ces différences pourraient rendre utile la comparaison de l'activité des catalyseurs cobaltiques et manganiques, que cette activité s'exerce vis-à-vis de l'oxydation de CO ou de molécules plus "volumineuses", telles celles du benzène ou du cyclohexane, cette dernière étude étant entreprise afin de vérifier l'influence de la forme de la molécule "réductrice".

Par ailleurs, afin d'étudier l'influence d'autres facteurs chimiques et physiques, et particulièrement la structure des produits, nous avons varié la préparation des oxydes qui servent de base à cette étude dont le plan se présente ainsi :

I - Préparation et analyse des catalyseurs

II - Action vis-à-vis de l'oxydation de CO des composés cobaltiques et manganiques

III - Action vis-à-vis de l'oxydation du benzène

A - Composés manganiques

B - Composés cobaltiques.

°

° °

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET ANALYSE DES CATALYSEURS

-=o=-

§ I - Méthodes analytiques

Nous allons tout d'abord préciser les méthodes d'analyses qui nous ont permis de suivre la fabrication et l'évolution des catalyseurs employés : dosage du métal, de l'oxygène actif et des impuretés des oxydes.

- Dosage du métal -

I - Manganèse

Nous avons comparé différents procédés :

a) - Par le pyrophosphate (cf. Treadwell, 4e édition, p. 119)

Le manganèse, précipité à l'état de phosphate ammoniaco-manganique, est calciné en creuset de porcelaine, transformé en $P_2O_7Mn_2$, et pesé.

Cette méthode s'est montrée pour nous suffisamment précise et des parties aliquotes d'un essai nous ont conduits aux chiffres relatifs suivants : 101,30 - 100,87 - 101,07 - 100,92 - soit une erreur maxima de 0,43 %.

Malheureusement elle est longue, et délicate quant aux conditions de refroidissement nécessaires pour obtenir, du creuset de porcelaine, des pesées reproductibles.

b) - Calcination totale de l'oxyde

L'inconvénient du creuset de porcelaine est, ici, évité. Mais l'imprécision de la formule exacte du produit final obtenu (environ Mn_3O_4) et, par suite, du rapport à appliquer au poids trouvé pour obtenir le manganèse initial, élimine cette méthode.

c) - Transformation en permanganate au moyen de persulfate en présence de sels d'argent et de PO_4H_3 ; titrage par SO_4Fe en présence de diphénylamine S.

De cette méthode, en partie classique, nous avons précisé les points suivants :

1.- La quantité de SO_4Ag_2 doit être au moins égale à celle contenue dans 15 cc d'une solution 6,6 10^{-3} M.

2.- Le temps d'ébullition est voisin de 5 à 6 minutes : ce temps est nécessaire pour que l'excès de persulfate introduit dans la solution soit détruit, et tel que le permanganate formé ne commence pas à se décomposer.

3.- La diphénylamine S est admise seulement à la fin du titrage, le plus près possible du virage.

Ces conditions permettent d'obtenir des résultats remarquablement reproductibles et nous avons vérifié l'inutilité d'un dosage en retour. C'est donc cette méthode, par ailleurs rapide, que nous avons utilisée.

I - Cobalt

La méthode de Monsieur MALAPRADE utilisant la formation de l'ion cobalticarbonique, suivie d'un dosage iodométrique s'est révélée excellente quant à sa rapidité et reproductibilité.

I - Cuivre

Méthode iodométrique classique.

Remarque - La mise en solution du métal de l'oxyde est en général possible par simple dissolution dans SO_4H_2 dilué. Il n'en est plus ainsi lorsque l'oxyde a été porté à des températures de l'ordre de 300 à 400°C.

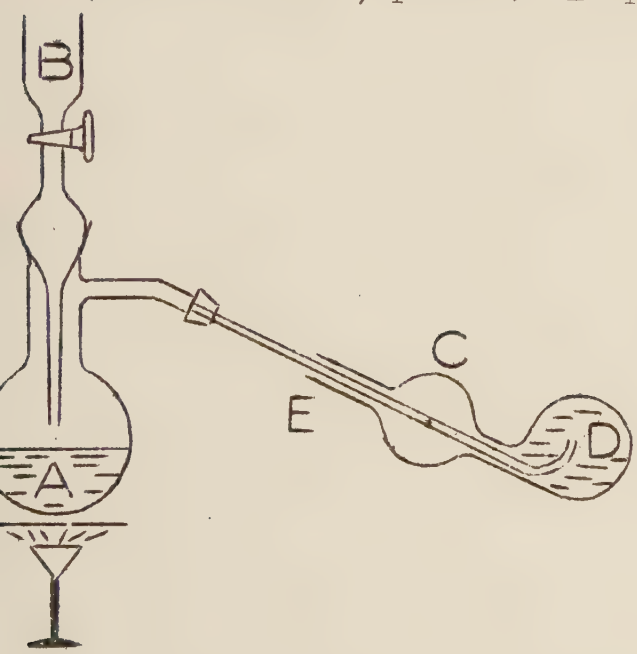
Il faut alors ajouter SO_3Na_2 à SO_4H_2 pour favoriser la dissolution du produit, voire même effectuer dans certains cas une fusion à SO_4KH.

- 9 -

- Dosage de l'oxygène actif -

Dans une première méthode nous dosions l'oxygène actif par déplacement de l'iode de IK en milieu acide, et titrage par $S_2O_3Na_2$.

Mais les oxydes séchés ou ayant travaillé à température élevée réagissent lentement sur la solution acide d'iodure; l'oxydation due à l'air ne peut être négligée et interdit tout dosage. Nous avons alors adapté la méthode dite de BUNSEN (cf. Treadwell, p. 610). La prise d'essai pesée (environ 50 mg), est placée dans le ballon A (50cc). Par la tulipe B est introduit une vingtaine de cc d'acide chlorhydrique 1/1 que l'on chauffe au moyen d'un bec Bunsen.



L'air chargé de chlore vient barboter dans une solution acide d'iodure préalablement placée en D, et s'amasse dans ce ballon, cependant que la solution est repoussée dans le renflement C.

Après réception de cette solution et des eaux de lavage dans un bécher, l'iode libéré par le chlore est titré par $S_2O_3Na_2$.

Nos premières expériences, peu reproductibles, nous ont conduits à penser qu'il devait rester du chlore dans le corps de l'appareil; nous avons alors introduit par B une solution saturée de bicarbonate en fin d'opération afin de balayer l'appareil avec CO_2 ; mais la conduite de l'appareil était difficile, la solution d'iodure ayant tendance à déborder par E.

Une troisième méthode s'est révélée meilleure : nous chauffons le ballon A jusqu'à ce que tout l'air du ballon soit remplacé par la vapeur d'eau de la solution chlorhydrique. L'arrêt du chauffage provoque une baisse de température et une condensation de cette vapeur; la solution d'iodure remonte dans le tube et vient emplir tout l'appareil. Seule cette méthode avec "absorption finale" nous a permis d'obtenir des résultats reproductibles.

- o -

- Dosage des impuretés -

Dosages classiques du sulfate par SO_4Ba ; du sodium par élimination de tous les cathions et évaporation à sec en milieu sulfurique; du carbonate par déplacement de CO_2 et réception dans une solution de soude titrée.

-=o=-

§ II - Préparation des catalyseurs

Il est bien connu que l'activité d'un catalyseur dépend de nombreux facteurs physiques, et surtout de la méthode chimique, qui ont conditionné sa préparation. Cette méthode doit être décrite et suivie dans ses moindres détails pour conduire à des produits présentant des propriétés parfaitement reproductibles.

Or, en négligeant même les questions relatives à la présentation finale du produit (granulométrie, aspect de la surface...), les différentes préparations données pour l'obtention d'oxydes de manganèse ou de cobalt sont peut-être cinquante !

Nous nous sommes limités à trois préparations types, aussi éloignées entre elles que possible, conduisant à d'appréciables différences de structure ou de degré d'oxydation et applicables identiquement aux sels cobaltiques, manganiques, voire parfois à un mélange mangano-cuivrique. Ces oxydes seront représentés par Co, Mn, MnCu, pour chacun d'eux et X quand il n'est pas utile de préciser le métal.

- Préparations par voies humides -

I - En milieu basique

Suivant les réactions :

$$4\ NaOH + 2(SO_4Co,7H_2O) + H_2O_2 \longrightarrow 2\ SO_4Na_2 + Co_2O_3 + 17H_2O$$

$$2\ NaOH + SO_4Mn,\ 4H_2O + H_2O_2 \longrightarrow SO_4Na_2 + MnO_2 + 6\ H_2O.$$

On connait la controverse opposant CARNOT (20) à GEORGEU (21) quant à cette dernière réaction. Par la suite, DUBOIS (19) a montré que l'on peut obtenir Mn_2O_3, H_2O ou $MnO_{>1,50}$ selon que l'on verse dans le

mélange (eau oxygénée, sulfate de manganèse) juste la quantité de soude théoriquement nécessaire pour précipiter le manganèse du sulfate ou une quantité supérieure.

Nous avons effectivement vérifié ce fait et même obtenu des produits moins oxygénés que Mn_2O_3 en variant les températures, concentrations et ordres de versement des trois solutions : sodique, eau oxygénée, sulfate métallique.

D'où toute une série d'oxydes compris entre $MnO_{1,37}$ et $MnO_{1,89}$.

Les impuretés sont en partie éliminées par de nombreux lavages par décantation, suivis d'un lavage électrolytique.

Ces produits sont notés X^h (h rappelant la préparation humide) et ont pour impuretés des sulfates et du sodium. Avant leur emploi ils sont séchés soit à l'excitateur sur SO_4H_2, soit à l'étuve portée à 100°C.

Voici les analyses de quelques produits qui, d'après DUBOIS, sont mal cristallisés et doivent être, pour $MnO_{>1,5}$, un mélange de Mn_2O_3 et $MnO_2\alpha$.

N° de l'expérience	% de l'oxyde	Formule de l'oxyde	Na_2O	SO_4^{--}	H_2O (par différence)
54	74 % de	$MnO_{1,81}$	1,8	0,2	24
56	85	1,37			
57	78	1,42			
58	70	1,49	1,5	0,2	28
59	68	1,38			
60	67	1,37			
72	81	1,87			
74	70	1,89	1,o	0,4	28
81	78	1,62			

Les produits cobaltiques tous plus oxygénés que Co_3O_4 ont également un rapport oxygène/cobalt variable quoique moins étendu. Ainsi :

N° de l'expérience	% de l'oxyde	Formule de l'oxyde	Na_2O	SO_4^{--}	H_2O
555	67,4 % de	$Co_2O_{2,73}$	0,3	0,1	32
558	86	2,88	0,4	0,2	13
559	76	2,98	0,7		23
561	71	2,66			
570	66	2,87	0,7	0,1	33
577	80	2,79	0,3		20

I - En milieu acide

Suivant :

$$SO_4Mn,\ 4H_2O + S_2O_8K_2 \longrightarrow MnO_2 + SO_4K_2 + 2\ SO_4H_2 + 2\ H_2O.$$

Nous versons la solution de sulfate portée à 70°C dans le persulfate de potassium, ce corps étant en excès par rapport à la quantité théoriquement nécessaire à la réaction.

L'oxyde obtenu, qui perd ses impuretés plus facilement qu'en milieu basique, est lavé par décantation,

1/ - par SO_4H_2 dilué jusqu'à disparition des ions Mn^{++}

2/ - par H_2O pure.

Nous terminons comme en I par un lavage électrolytique.

Cette méthode appliquée seulement aux produits manganiques conduit à des oxydes toujours très oxygénés. Ainsi :

N°			SO_4^{--}	H_2O
2	93 %	$MnO_{1,94}$	0,7	6 %
3	92	1,90	0,9	7
6	93	1,94	0,45	6,5
9	94	1,89	0,6	5,5

Ces catalyseurs manganiques sont notés Mn^{ha}, rappelant la préparation humide acide.

- Préparations par voies sèches -

Elles sont issues de l'hydrocarbonate métallique préparé par double décomposition suivant :

$$CO_3AmH + SO_4X$$

Dans la solution de sulfate nous versons le carbonate, lentement afin d'éviter le bouillonnement qui se produit consécutivement au départ de CO_2. Puis lavages par décantation et séchage à l'air.

Ces produits de base, $CO_3X\ H_2O$, sont divisés en deux parties, chacune d'elles étant soumise à l'un des traitements thermiques que nous allons maintenant décrire.

I - Méthode MATHIEU

MATHIEU décompose le carbonate en le portant 7 heures à 175°C dans une atmosphère humide, puis 2 heures à une température supérieure, variable, dans un courant d'air sec.

D'après MATHIEU, l'air humide est nécessaire pour obtenir une forte teneur en MnO_2, et les températures indiquées permettent l'obtention d'oxydes à pouvoir catalytique maximum : les produits sont alors des mélanges de MnO_2 et de CO_3Mn.

Notons que DUBOIS décomposant CO_3Mn selon un autre processus thermique plus rapide, trouve que le produit obtenu est un mélange de $MnO_{1,88}$ et de CO_3Mn.

Nous avons modifié les conditions de durée et de température, décomposant chaque hydrocarbonate en atmosphère humide, 15 heures à 260° et une heure à 300°C. Cette méthode permet d'obtenir des produits encore hydratés (grâce à la supression de la surchauffe), exempts de CO_2 (du fait de la longue période à 260°C), donc comparables aux oxydes de préparations différentes qui ne comprennent également que : XO_x et H_2O.

La notation de ces produits X^M rappelle leur obtention suivant le principe de la méthode de MATHIEU. Leur formule a un rapport oxygène/métal toujours compris entre 4/3 et 3/2 et, d'après MATHIEU, l'oxyde doit avoir conservé la structure du carbonate.

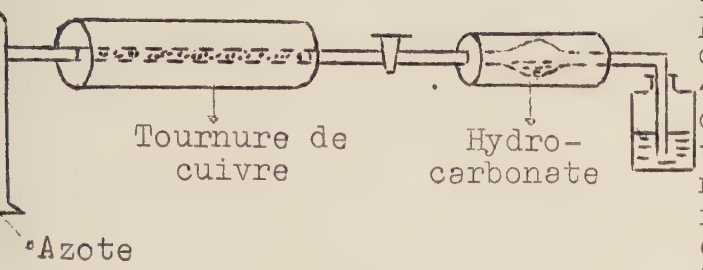
N°			SO_4^{--}	H_2O
654	86,5 %	en $Co_2O_{2,74}$	0,5	13
657	94,5	2,73	"	5
658	84,5	2,75	"	15
661	81	2,83	"	18,5
153	70 %	en $MnO_{1,36}$	0,8	29
157	74,5	1,48	0,6	25
159	75,5	1,46	0,8	24
170	72	1,42	"	27

1109	Oxygène actif	: 5,3
	Cu_2O	: 42,o
	MnO	: 37,3
	H_2O	: 15,4

I - Par obtention des oxydes inférieurs et réoxydation

MÖBINS (6) obtient l'oxyde CoO en décomposant, sous vide, le carbonate porté à 300°C ou 400°C; le produit obtenu est vis-à-vis de l'oxygène d'autant plus actif qu'il a été décomposé à plus basse température. D'autres auteurs (22-23) partent de sels différents : sulfates, nitrates, oxalates.

Nous avons obtenu CoO en décomposant thermiquement l'hydrocarbonate en atmosphère d'azote, exempte d'oxygène; la moindre trace de ce corps lors de l'opération, rend impossible l'obtention des oxydes cobalteux et manganeux, ce dernier également vert pâle.



Nous avons utilisé pour notre appareillage une bouteille d'azote industrielle reliée à un tube pyrex (Ø = 20, L = 1500), plein de tournure de cuivre et porté à 400°C. Le cuivre fixe l'oxygène de l'azote qui passe ensuite dans une ampoule demi-pleine du carbonate à décomposer. Un barboteur, relié à la sortie de l'ampoule, évite toute rentrée d'air dans le circuit.

La décomposition totale du carbonate en XO est très longue demandant 48 heures à des températures comprises entre 350 et 450°C, principalement pour le carbonate manganeux plus difficile à dissocier que le carbonate cobalteux. Nous retrouvons là une caractéristique déjà indiquée en tête de cette étude.

Nous arrêtons la décomposition lorsque le produit est entièrement vert pâle et que l'azote, à la sortie de l'appareil, est exempt de CO_2.

Nous oxydons alors ce produit. Le degré d'oxydation sera d'autant plus élevé que la méthode employée sera plus brutale, depuis la réoxydation à froid par l'azote non purifié, donnant des produits brun clair et peu oxydés jusqu'à la réoxydation à chaud par l'air, conduisant à des produits noirs.

Ces produits sont notés X^N (N rappelant la décomposition en atmosphère d'azote).

N°			SO_4^{--}	H_2O
608	90,2 %	en Co_2O_2 2,19	0,6	9
611	95	2,72	0,5	5,5
616	96,5	2,08 (1)	"	4,1
617	95	2,41	"	4,5
622	93	2,23		7
634	89	2,54		11

N°			SO_4^{--}	H_2O
102	98 %	en $MnO_{1,05}$ (1)	0,8	1,2
104	97	1,04 (1)	0,5	2,5
107	96,1	1,55	0,7	3,2
113	96	1,16	"	3,3
119	95,5	1,42		4

1112 { Oxygène actif : 2,o
Cu_2O : 49,6
MnO : 44,1

Ainsi que nous l'avons précisé dans notre introduction, ces oxydes cobaltiques doivent présenter une structure CoO ou Co_3O_4 suivant qu'ils sont moins ou plus oxygénés que Co_3O_4. Les produits manganiques par contre sont des mélanges de 2 oxydes : MnO Mn_3O_4 ; Mn_3O_4 Mn_2O_3 ; Mn_2O_3 MnO_2.

Remarquons enfin que les produits (1) sont stables à l'air. Comme nous le verrons plus loin, ils sont vraisemblablement oxydés en surface et une température de 30°C ne permet pas une diffusion de l'oxygène vers le centre du grain.

Remarques - 1.- Tous ces produits, quelle qu'en soit la préparation, sont ensuite réduits en poudre, pastillés, concassés puis tamisés. Seuls les grains passant entre les tamis 10 et 15 mesh sont employés pour l'étude du pouvoir catalytique.

2.- Certains produits X^N s'étant réoxydés trop brutalement, nous les avons réduits par l'hydrogène à 400°C, puis, réoxydés à froid. Ces produits que nous avions notés X^H et qui doivent avoir une structure identique à X^N sont toujours faiblement oxydés et pratiquement non hydratés, tels :

Mn^H 96,7 % en $MnO_{1,12}$

Co^H 100 % en $Co_2O_{2,01}$.

Ils sont toujours inactifs et nous n'avons pas poursuivi cette préparation. Il est vraisemblable comme nous le verrons plus loin, que la réduction par l'hydrogène les ayant portés à une température supérieure à 400°C, le catalyseur ainsi "grillé" a perdu ses qualités réactionnelles.

- o -

- Variations de la formule des oxydes en fonction de la température à laquelle ils sont portés -

Les produits dont nous venons de voir la préparation, devant être utilisés à des températures pouvant atteindre 400°C, il nous fallait connaître, en fonction de cette température, la variation de leur composition pour distinguer au cours d'un essai les effets de la température, de ceux dus aux autres réactions susceptibles de se produire.

Pour cette étude nous plaçons une quantité connue (environ 5 g) de produit dans un vase à tarer en pyrex; ce vase est placé dans une étuve portée 48 heures successivement à chacune des températures : 100, 150, 250, 400°C. A la fin de chaque période, nous pesons le vase à tarer et dosons l'oxygène actif de l'oxyde. Au départ et à 400°C le catalyseur est intégralement analysé.

Pour connaître la composition du produit aux températures intermédiaires, nous calculons la teneur en XO, impuretés, H_2O, compte tenu de l'oxygène actif trouvé par analyse et de la perte ou du gain du poids du vase.

Ainsi Mn^h n° 54 donne à 400°C :

MnO = 80,4 % - O actif = 12,8 % - Impuretés = 2,3 %

soit H_2O = 4,5 %.

De 250 à 400°C les 4,657 g de produit ont perdu 124 mg, soit 2,6 %. 100 mg à 400°C proviennent donc de 102,6 mg à 250°C qui contiennent :

a) 80,4 mg MnO et 2,3 mg impuretés (inchangé)

b) 14,75 mg d'oxygène actif (donné par l'analyse)

c) d'où 102,6 - (80,4 + 2,3 + 14,75) = 5,15 mg d'eau.

La composition à 260°C est donc :

MnO = 78,3 % - O actif = 14,4 % - Impuretés = 2,3 % - H_2O = 5 %.

Opérant ainsi à chaque température, nous avons retrouvé, comme vérification, l'analyse initiale.

Nous avons opéré sur 3 Mn^h, 3 Co^M et 2 échantillons des autres classes. Au sein de chacune d'elles, les légères différences trouvées ne changent pas les conclusions que nous pouvons tirer. Nous donnerons donc, ci-dessous, les résultats obtenus pour un produit par classe de catalyseurs, sous forme de formule globale.

	Température	Formule	Remarques particulières
Mn^N n°104	0	$MnO_{1,04}$, 0,1 H_2O	
	100	1,12, 0,1 H_2O	
	150	1,21, 0,1 H_2O	
	250	1,45 0,1	Cette classe est la seule à donner un produit manganique moins oxydé que Mn_2O_3 après un séjour à 250°C. Nous retrouverons plus loin cette faible oxydabilité.
	400	1,60, 0,1	
Mn^h n°54	0	$MnO_{1,81}$, 0,75 H_2O	
	100	1,79, 0,35	D'après DUBOIS, cet oxyde contient du MnO_2 α
	150	1,83, 0,35	
	250	1,82, 0,2	Début de la transformation de MnO_2 α en Mn_2O_3 β
	400	1,70, 0,2	
Mn^M 157	0	$MnO_{1,47}$, 1,25 H_2O	Nous retrouvons les conclusions de CHEYLAN; l'air sec a permis l'oxydation du produit et l'élimination de l'eau
	100		
	150	1,90, 0,2	
	250	1,89, 0,25	
	400	1,85, 0,25	

	Température	Formule	Remarques particulières
Co^N n° 608	0	$Co_2O_{2,19}$, 0,85 H_2O	L'oxyde cobaltique est plus hydraté et plus oxydable que l'homologue manganique.
	100	2,30, 0,85	
	150	2,42, 0,85	
	250	2,77, 0,9	
	400	2,72, 0,9	
Co^h n° 555	0	$Co_2O_{2,73}$, 3 H_2O	Faible variation de l'oxygène actif. Principalement perte d'eau.
	100	2,77, 1,5	
	150	2,79, 1,35	
	250	2,76, 1,o	
	400	2,73, 0,9	
Co^M n° 654	0	$Co_2O_{2,74}$, 1,35 H_2O	Comme ci-dessus.
	100	2,76, 1,25	
	150	2,80, 1,25	
	250	2,80, 1,o	
	400	2,64, 0,6	

Remarques générales

1.- A 400°C les produits commencent à perdre leur oxygène (sauf Mn^N insuffisamment oxygéné), pour tendre vers leur état stable à haute température.

2.- Les produits cobaltiques sont plus hydratés que les oxydes manganiques.

3.- Les produits Mn^M présentent la plus forte différence d'oxydation de 30 à 150°C, alors même qu'ils ne sont pas les moins oxygénés au départ.
Ils sont donc plus oxydables que les autres oxydes

et nous pouvons dès à présent donner l'ordre croissant d'oxydabilité des oxydes manganiques : Mn^{M}, Mn^{h}, Mn^{N}.

4.- Nous retrouvons dans ce paragraphe les conclusions des auteurs qui ont étudié ces oxydes, mais qui, pour un même état, donnent une température d'obtention plus élevée.

Cela tient sans doute à leur montée en température, beaucoup plus rapide (de 30°C à 400°C en 4 heures par exemple) que la nôtre (maintien de 48 heures à chacun des quatre paliers cités).

--=oOo=--

SECONDE PARTIE

OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

-=C=-

Cette étude s'effectue en faisant passer sur nos catalyseurs le mélange (air, oxyde de carbone) et en analysant les gaz sortants du tube à catalyse; d'où les trois parties composant l'appareillage :

- Distribution des gaz,
- Tube à catalyse,
- Réception des gaz.

-=O=-

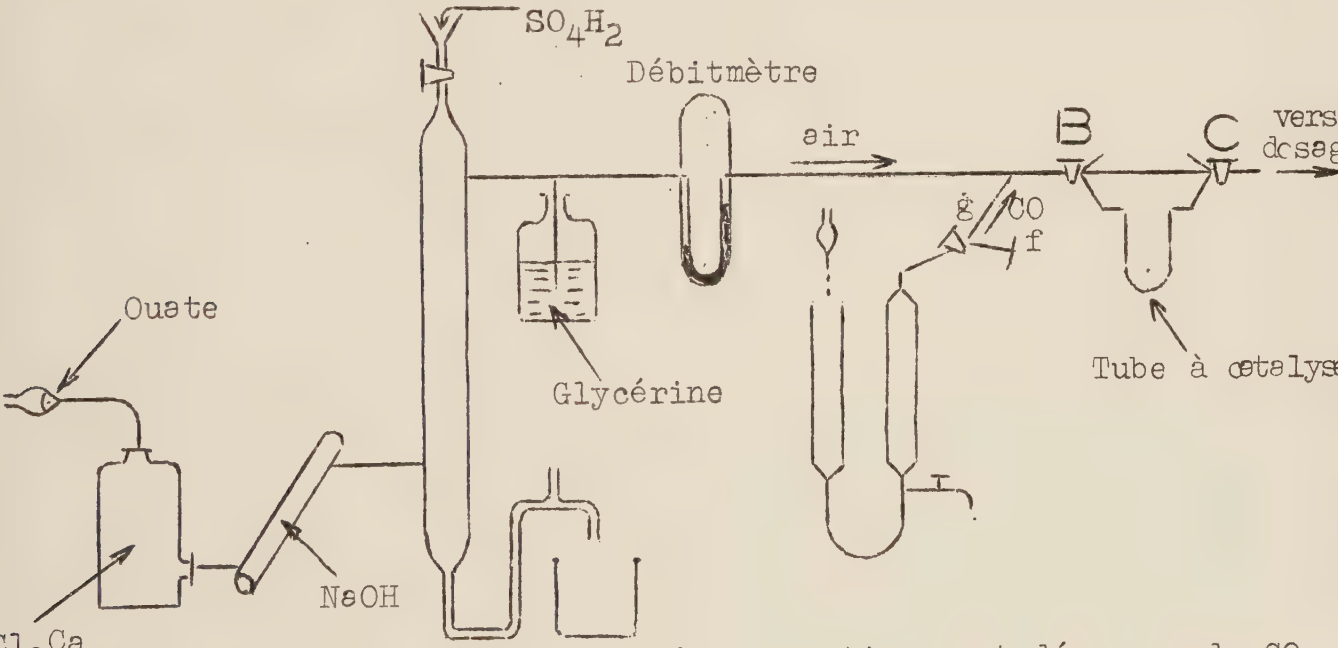
§ I - Appareillage

I - Distribution du mélange air-CO

A - Air

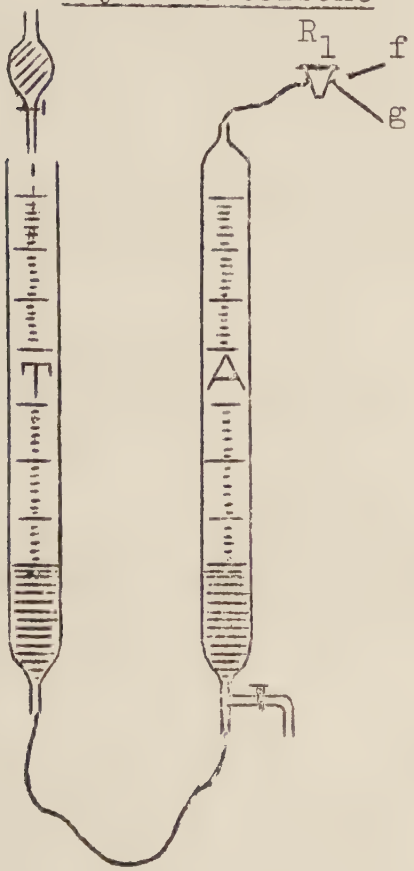
L'air est envoyé par une soufflerie et passe successivement à travers :

- un tampon de ouate,
- un gros vase Deville empli de Cl_2Ca,
- un tube de soude solide,
- une colonne (Ø = 60, L = 1500) emplie d'anneaux RASCHIG en verre - A son sommet coule SO_4H_2 concentré - L'air est introduit au bas de la colonne et s'échappe à son sommet,
- un régulateur de pression,
- un débitmètre.



L'air ainsi traité est pratiquement dépourvu de CO_2 et d'humidité : un tube à ponce sulfurique placé à la sortie de ce circuit augmente de 2 mg après le passage de 20 litres d'air.

B - Oxyde de carbone

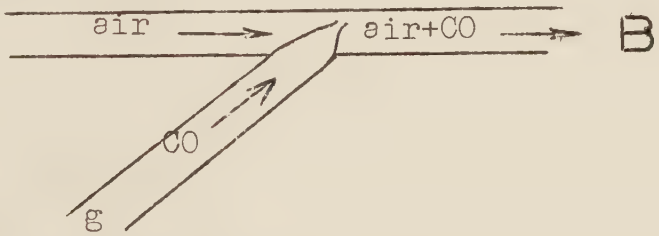


L'oxyde de carbone est préparé par la méthode classique de déshydratation de l'acide formique; il est placé dans un tube de verre cylindrique A (surface = 0,87 cm_2) gradué en centimètres de hauteur et relié par son extrêmité inférieure à un second tube identique T.

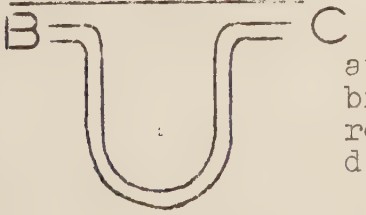
Dans ce dernier tombe du mercure, contenu dans une ampoule à brome qui est munie à son extrêmité inférieure d'un capillaire permettant un débit régulier et lent. Un jeu de capillaires permet l'obtention de différents débits.

Le mercure se répartit dans les deux tubes et chasse l'oxyde de carbone contenu dans le tube A fermé, par ailleurs, d'un robinet R_1 à double sortie : l'une, f, permet le remplissage de A, l'autre, g, met en relation A avec le système représenté ci-dessous (pyrex Ø = 8).

C - Mélange air-oxyde de carbone



- Tube à catalyse



C'est un tube pyrex (Ø = 8) en forme de U, au fond duquel est placé le catalyseur. Les 2 branches du U, courbées, sont reliées à deux robinets à trois voies qui permettent au gaz d'aller de B en C sans passer sur le catalyseur.

- Récepteur des gaz

Il est fonction des méthodes utilisées pour leur dosage, méthodes que nous allons maintenant étudier.

-=0=-

§ II - Dosage de CO

L'oxydation d'une quantité connue de CO, ne pouvant conduire qu'à un mélange CO + CO_2, il suffit de doser l'un de ces deux gaz pour connaître la quantité de l'un et de l'autre.

La meilleure précision est toujours obtenue, en pareil cas, en dosant le constituant le moins abondant, soit, si nous supposons une catalyse effective, l'oxyde de carbone; nous allons donc aborder le dosage de ce gaz réservant celui de CO_2 à un chapitre ultérieur.

Nous pouvons recevoir le gaz durant une demi-heure ou plus, doser CO et avoir un résultat précis. Mais nous n'avons alors qu'une valeur moyenne pour cette période et les fluctuations de régime, possibles si non probables, nous échappent; de même, les phénomènes initiaux et finaux, s'ils sont différents de la marche "en régime" de la catalyse.

Pour pouvoir suivre de près cette marche, dont nous ignorions l'allure au début de notre étude, il nous a semblé qu'il fallait opérer sur une période de quelques minutes; d'où la nécessité d'une méthode rapide même aux dépens de la précision. Après l'étude bibliographique de ce problème, nous avons tout d'abord expérimenté une méthode différentielle, inspirée de LAMB et LARSON (2).

-=o=-

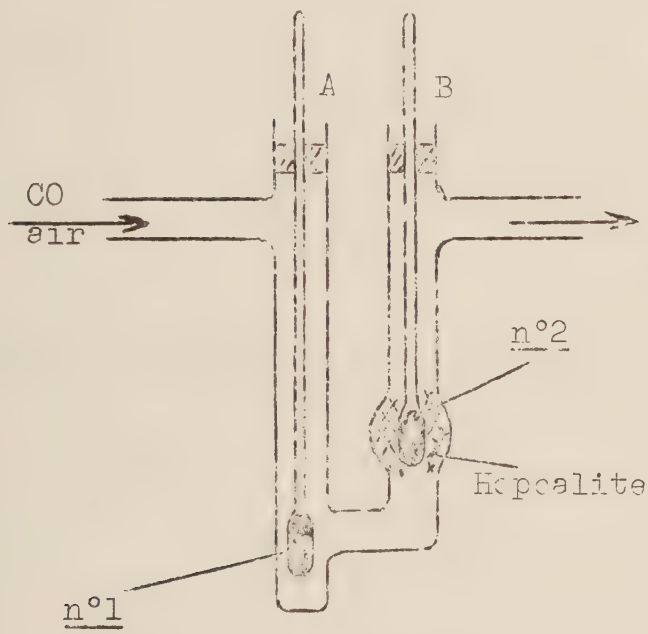
- Méthode différentielle

Nous l'exposerons en détail bien que nous ne l'ayons pas conservée, car elle est intéressante.

Son principe en est : Brûler l'oxyde de carbone restant dans le mélange au contact du réservoir d'un thermomètre noyé dans un catalyseur d'oxydation, et noter la différence entre la température obtenue et celle d'un second thermomètre jouant le rôle de zéro.

Cette différence, fonction du pourcentage en CO des gaz brûlés, doit donner, par simple lecture du thermomètre, ce pourcentage.

Nous pensions brûler CO au contact de platine déposé sur le réservoir du thermomètre; mais il nous a été impossible de platiner ce dernier correctement pour qu'un ΔT se manifeste à température ambiante. Nous avons alors pris comme catalyseur l'hopcalite elle-même, non pas à température ambiante comme l'indique un auteur russe (nous n'avons jamais obtenu d'élévation de température), mais vers 100°C: d'où la nécessité d'une jaquette thermostatique, dans laquelle boue de l'eau, et qui entoure l'appareil représenté ci-contre.



Le thermomètre n° 1 sert de témoin; le courant gazeux frappe dans l'ordre les thermomètres 1 et 2; les thermomètres sont gradués au 1/20 de degré, autour de 100°C.

Etalonnage

Nous envoyons dans l'appareil des quantités mesurées et constantes d'air et de CO et construisons la courbe représentant ΔT (différence des températures données par les deux thermomètres) en fonction du temps depuis lequel passent les gaz (graphique 1).

Cette expérience, répétée plusieurs fois, identiquement, montre que seul l'écart de température maxima est reproductible, la pente de la courbe au départ ou sa plus grande pente par exemple, étant par contre variables d'une expérience à l'autre; cet écart maxima est atteint après 15 à 20 minutes environ.

Des séries d'expériences donnent alors :

1/ - $\Delta T = f$ (CO) la quantité d'air étant constante

2/ - $\Delta T = g$ (air) pour CO constant et la quantité d'air variable.

Résultats - Le réseau de courbes est donné au-dessous (graphique 2). Il est remarquablement reproductible et sensible, une variation de 0,13 % de CO étant représentée par 10/20 de degré pour 50 cc/minute d'air.

Mais la nécessité d'un temps voisin de 20 minutes pour obtenir le ΔT maxima, nous oblige à délaisser cette méthode différentielle au profit de celle au sulfure de sélénium plus rapide.

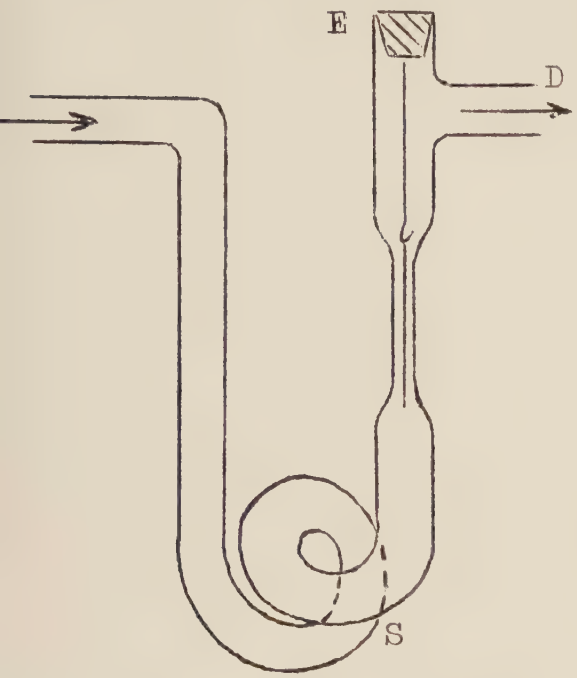
Notons toutefois que l'on pourrait diminuer ce temps de 20 minutes, en agissant sur chacun des facteurs qui déterminent l'inertie calorifique, trop grande dans notre cas, du matériel employé.

- Métode au sulfure de sélénium

- Principe

L'air, chargé de CO, passe sur HgO rouge porté à une température telle que l'oxyde est réduit à l'état de mercure volatil. Celui-ci se fixe sur un morceau de papier filtre imprégné de sulfure de sélénium donnant une tache noire, fonction de la quantité de mercure fixée, donc du CO initialement introduit. De ce principe découle l'appareillage nécessaire, dont le point le plus délicat est l'arrivée du gaz chargé de mercure sur le papier à S_2Se : de cette disposition dépend en effet la forme géométrique de la tache et son intensité, donc, sa reproductibilité.

- Appareillage



Prenant un tube pyrex (Ø = 8), nous l'avons applati sur une longueur de 80 mm afin d'obtenir une sorte de parallélépipède 80 x 8 x 2. Les deux extrêmités du tube restées cylindriques sont, l'inférieure tordue hélicoïdalement, la supérieure, reliée à un T.

La spirale contient l'oxyde de mercure; les branches du T sont : D sortie des gaz et E. Sur E, s'adapte un bouchon solidaire d'une tige métallique supportant le papier sulfuré. Lorsque le bouchon est en place, le papier (80 x 6) se trouve automatiquement dans le plan médian du parallélépipède. Les gaz qui arrivent par A, passent sur HgO contenu dans la spirale, puis traversent la partie applatie qui assure un bon contact papier, gaz.

L'appareil est logé dans un four à température réglable, donnée par un thermomètre dont le réservoir est au centre de la partie hélicoïdale S.

- Préparation des papiers

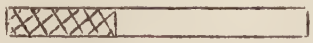
Nous précipitons d'une solution de sélénite, Se rouge, par HCl + S_2O_3 Na2 ; le sélénium filtré est traité au bain-marie par NO_3H dilué, afin d'obtenir l'oxyde; 1,57 g de ce dernier est dissous dans 250 cc d'eau et, de cette solution, nous imbibons des filtres Durieux à bandes rouges.

Ces feuilles sont tout d'abord placées dans un endroit bien aéré; puis environ 12 minutes dans une étuve froide où l'on fait dégager H_2S ; elles sont alors jaune clair. Nouveau séchage en un lieu aéré, et séjour d'une à deux heures, dans une étuve à 150°C : les feuilles sont devenues orangé-roses. Après découpage en rectangle 80 x 6, ces papiers sont utilisables.

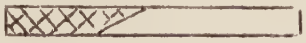
- Résultats

1°/- Forme de la tache

L'idéal serait qu'elle soit d'une forme telle que



En fait, le noircissement s'écarte de cette figure et donne



ou

Par suite, cette méthode très rapide ne peut nous donner la quantité de CO qu'à 10 % près en valeur relative.

2°/- Influence des facteurs

a)- La variation de la concentration de la solution d'oxyde de sélénium imbibant les papiers permet d'obtenir des feuilles de différentes sensibilités.

b)- Nous avons effectué la majorité de nos expériences à 150°C, température suffisamment élevée pour permettre la réduction de HgO et pas trop forte pour que la dissociation de cet oxyde ne donne un essai à blanc, trop noir.

c)- La quantité d'air/minute dans lequel est dilué le CO influe légèrement : si elle est trop forte, la tache est gris noir et plus longue car le mercure trop vite entrainé ne peut totalement se combiner à SeS et ne le fait, semble-t-il, qu'en surface.

d)- La surface noire est évidemment proportionnelle au temps. Dans la majorité des cas nous avons opéré durant 3 minutes.

-=o=-

§ III - Marche d'une expérience

Nous expérimentons toujours sur 500 mg de produit placés au fond du tube à catalyse (où il occupe 5 à 6 cm).

L'appareil à doser le CO est porté à 150°C. Il est toujours muni d'un papier sélénié afin que le mercure issu de la dissociation de HgO à cette température se fixe sur ce papier et ne reste pas dans l'appareil.

Nous plaçons les robinets du tube à catalyse dans la position, telle que, l'air épuré, puis chargé de CO ne passe pas sur le catalyseur mais directement sur HgO. D'où deux papiers témoins représentant 0 % et 100 % du CO envoyé (dans tous nos essais 50 cc d'air/minute à 1 % de CO). Ces deux essais seront effectués à nouveau à la fin des expériences afin de vérifier qu'aucun facteur influençant la grandeur de la tache de sulfure n'a varié.

Pour l'expérience proprement dite, nous faisons passer le gaz dans le tube à catalyse. Nous laissons le papier rigoureusement 3 minutes, replaçant toujours, entre deux essais, un papier plus ou moins usagé pour la raison ci-dessus exposée.

La quasi totalité des papiers ont, après usage, des taches identiques à celles des témoins à 0 et 100 % de CO. Nous les notons > 90 % et < 10 %. Les autres sont comparés à une échelle de taches obtenues en envoyant directement de l'air à 0,1; 0,2; 0,3 ..... 0,8; 0,9 % de CO.

-=o=-

§ IV - Résultats

Nous avons expérimenté, soit à température ambiante non régulée (18 à 30°), soit à 95° - 100°C en plaçant le catalyseur dans une jaquette thermostatique.

Les catalyseurs utilisés ont été d'une part, ceux portés précédemment à 100°C, 150°C, 250°C, 400°C (puis même 650°), d'autre part, des produits employés uniquement soit dans leur état d'obtention, soit après avoir été porté à 400° C.

Chaque résultat positif est poursuivi un temps suffisamment long (en général plusieurs heures) pour qu'il n'y ait pas possibilité d'une simple réduction de l'oxyde, c'est-à-dire de telle sorte que la quantité de CO brûlée soit supérieure à celle théoriquement oxydable par le produit.

Disons de suite, que tous les catalyseurs ont montré une activité constante, dès le début du passage des gaz et durant tout le temps où nous avons expérimenté (plus de 30 heures pour certains, en discontinu).

Nous pouvons donc affirmer qu'aucun empoisonnement n'a pu influer sur nos résultats.

Ceux-ci sont consignés sur le tableau ci-dessous, où nous avons rappelé la formule des produits :

Catalyseur employé	Formule initiale	Essais effectués à température ambiante — Porté à : 100°		150°		250°		400°		650°	Essais à 100°C	
		Formule	% oxyde	Formule	% oxyde	Formule	% oxyde	Formule	% oxyde		100	650
Mn^{ha} n°2	$MnO_{1,94}$ $0,25\ H_2O$		70						> 90			
Mn^{h} n°54		$MnO_{1,79}$ $0,35H_2O$	15	1,83 0,35	60	1,82 0,2	70	1,70 0,2	60	<10	>90	<10
n°56	$MnO_{1,37}$ $0,65H_2O$		30						80			
Mn^{N} n°104		1,12 0,1	0	1,21 0,1	10	1,45 0,1	30	1,60 0,1	50	<10	70	<10
n°107	$MnO_{1,55}$ $0,1\ H_2O$		30						40		>90	
n°109			40						40			
Mn^{M} n°157		1,47 1,25	>90	1,92 0,2	> 90	1,89 0,2	> 90	1,85 0,2	> 90	<10	>90	<10
n°170	$MnO_{1,42}$ $1,6\ H_2O$		>90						> 90			
Mn^{H}	$MnO_{1,22}$		<10						< 10		<10	<10

Catalyseur employé	Formule initiale	Essais effectués à température ambiante									Essais à 100°C	
		Porté à										
		100°		150°		250°		400°		650°	100°	650°
		Formule	% oxyde	Formule	% oxyde	formule	% oxyde	Formule	% oxyde			
Co^h n°555		$Co_2O_{2,77}$ 1,5 H_2O	20	2,81 1,35	60	2,76 1,o	> 90	2,73 0,9	>90	<10	>90	>90
n°558	$Co_2O_{2,88}$ 1,5 H_2O		<10						>90			
Co^N n°608		2,30 0,85	60	2,42 0,85	80	2,77 0,9	> 90	2,72 0,9	> 90	< 10	> 90	>90
n°611	$Co_2O_{2,72}$ 0,5 H_2O		> 90						> 90			
Co^M n°654		2,76 1,35	> 90	2,80 1,25	> 90	2,80 1,o	> 90	2,64 0,6	> 90	< 10	> 90	>90
n°661	$Co_2O_{2,83}$ 2 H_2O		> 90						> 90			
Co^H	$Co_2O_{2,01}$		< 10						< 10		< 10	
$MnCu^N$ n°1112			<30						70			
$MnCu^M$ n°1159			>90									

Etude de ce tableau - Conclusions

1°/ - Notons tout d'abord que les produits X^H ne sont en aucun cas actifs. Quant aux autres catalyseurs, lorsque leur efficacité est ni nulle, ni totale, cette efficacité croit avec la température à laquelle a été porté le catalyseur en même temps que sa formule varie, l'oxygène actif augmentant ou la teneur en eau diminuant.

Plus intéressants semblent être les faits suivants :

2°/ - a) - Les produits cobaltiques fonctionnent activement quels que soient leurs modes de préparation et leurs états d'oxydation. Le "grillage" des oxydes à 650°C, s'il annule l'activité à température ambiante, n'est pas suffisant pour arrêter l'oxydation de CO à 100°C.

b) - Les produits cobaltiques sont nettement plus actifs que les oxydes manganiques.

3°/ - a) - Quoique traîtés à 400°C avant leur utilisation, les produits Mn^M fonctionnent parfaitement. Ce n'est qu'après avoir été portés à 650°C qu'ils se montrent inactifs.

Nous n'observons donc pas la désactivation décrite par MATHIEU à 400°C. Cette non-observation ne peut provenir que de différences des conditions opératoires dont l'essentielle est ici l'absence totale d'humidité.

La destruction de la structure du carbonate qui doit se produire également chez nos oxydes portés à 400°C ne doit donc détruire que la résistance à l'empoisonnement par l'eau.

b) - Les catalyseurs Mn^h sont actifs bien que n'ayant pas une structure issue de carbonate.

4°/ - Les produits manganèse-cuivre sont supérieurs à leurs homologues manganiques, dans ces expériences où la possibilité d'un empoisonnement due à l'eau est exclue.

Notons enfin que l'analyse des produits, après leur utilisation, se révèle identique à celle pratiquée avant, aux erreurs expérimentales près.

L'activité catalytique, telle que nous la comprenons, se montre donc différente de l'activité décrite par MATHIEU qui doit plutôt être considérée comme une résistance à l'empoisonnement à l'humidité.

Cette activité ne peut être uniquement fonction de l'oxydation ou de l'hydratation des produits, bien que pour certains d'entre eux, ces deux caractéristiques varient parallèlement à l'activité. Sans doute, est-elle plutôt liée à une modification de structure devenant irrégulière et lacunaire, soit par départ de H_2O ou CO_2 , soit par entrée de O_2 distordant le réseau. Nous montrerons d'ailleurs dans la 3ème partie de cette étude que ces oxydes actifs ont tous des densités inférieures aux densités "théoriques" : nous retrouvons là, la première partie du raisonnement de MATHIEU.

Mais il semble que les irrégularités ou trous doivent pouvoir être quelconques, puisqu'aussi bien des produits de structures très différentes, sont également actifs. Peut-être la structure du carbonate n'est-elle utile que pour s'opposer à l'empoisonnement.

Quoi qu'il en soit, ce premier paragraphe montre que des oxydes , dont la structure ne permet en rien de supposer qu'il existe à leur surface des "trous" ayant exactement la configuration de la molécule CO, peuvent catalyser l'oxydation de cette molécule.

Dans une seconde partie nous allons étudier le deuxième facteur de la réaction, c'est-à-dire la molécule réductrice : nous avons choisi le benzène qui possède une structure et un encombrement moléculaire tout autre que l'oxyde de carbone.

--=oOo=--

TROISIEME PARTIE

OXYDATION TOTALE DU BENZENE PAR L'OXYGENE DE L'AIR

-=o=-

§ I - Généralités

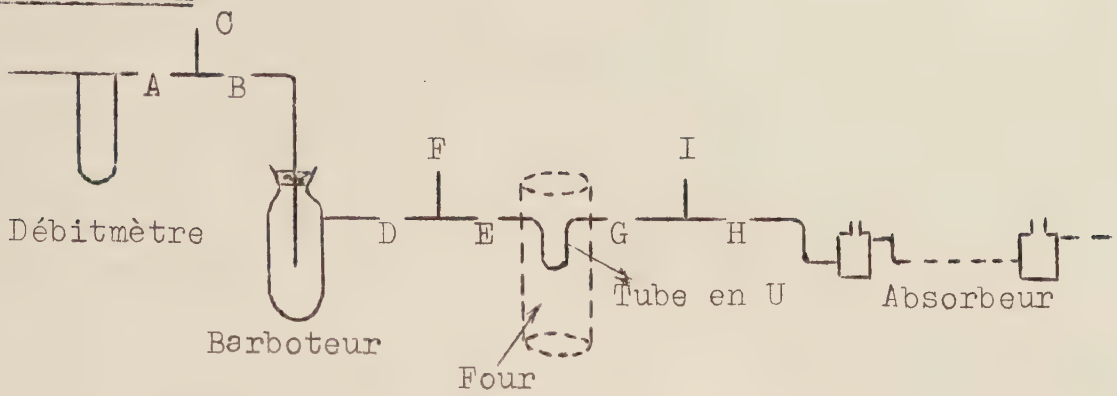
L'oxydation du benzène en CO_2 et H_2O a donné lieu à peu de travaux. Citons avec l'oxyde de vanadium comme catalyseur, NERWITT et BURGOYNE (25) opérant à 450°C.

Pour cette étude, nous avons modifié quelque peu notre appareillage comme nous allons l'exposer après avoir précisé la méthode de dosage du CO_2 formé.

- Dosage de CO2

Il est classique : absorption dans une quantité de soude en excès. Après adjonction de quelques centimètres cubes d'une solution de Cl_2Ba précipitant tout le carbonate formé, nous neutralisons par HCl tout d'abord la soude en excès (virage à la phénolphtaléine), ensuite le CO_3Ba (virage à l'héliantine). La différence des deux lectures d'acide chlorhydrique donne la quantité de CO_2 fixé par la soude lors du barbotage.

- Appareillage

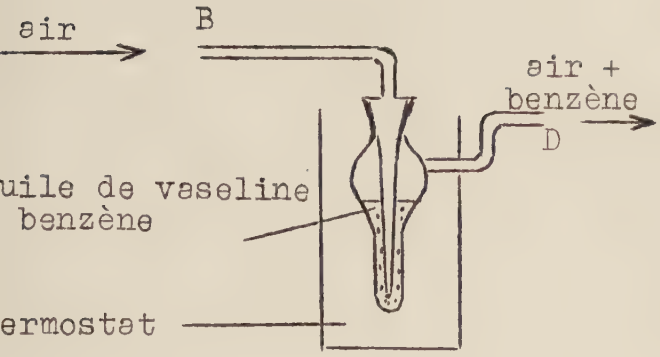


Comme précédemment, un tube en U contient le catalyseur; l'oxydation du benzène étant nulle à température ambiante, ce tube est placé dans l'axe d'un four vertical régulé par un vertex dont le réservoir se loge entre les branches du U. Sur le catalyseur passe de l'air chargé de benzène au moyen d'un barboteur; un absorbeur recueille les gaz issus du tube à catalyse.

1°/- Le barboteur

Nous voulons pouvoir utiliser de l'air chargé en benzène en toutes proportions, depuis des quantités pratiquement nulles jusqu'à celles supérieures au volume théoriquement capable d'être oxydé par l'air le véhiculant (2,7 % en volume); la tension de vapeur du benzène étant importante à température ambiante, voire même au voisinage de son point de solidification, le simple barbotage de l'air dans le liquide entraine trop de benzène. Nous avons dilué le benzène dans de l'huile de vaseline, ce solvant ayant une tension de vapeur pratiquement nulle.

Pour une même quantité d'air envoyée sous la pression atmosphérique et à température constante (25°C), nous avons noté, pour une minute, les quantités de benzène entrainé en fonction de sa dilution dans l'huile de vaseline; c'est-à-dire en fonction du poids du barboteur puisque la quantité de solvant est constante. Variant alors les débits d'air, nous avons obtenu une famille de droites représentant le nombre de milligrammes de benzène entrainé par minute, en fonction du poids de l'absorbeur et de la quantité d'air envoyé. Les points obtenus vérifient les courbes données par le calcul; ce sont des branches de courbes logarithmiques dans leurs parties quasi droites.

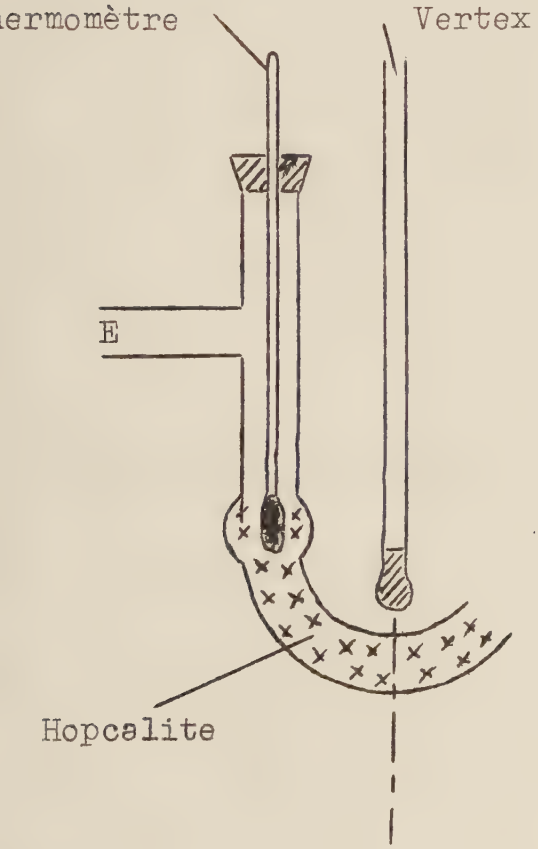


Remarque .

L'air entrainant à chaque instant du benzène, la proportion de celui-ci dans l'huile diminue, ainsi, par suite, que la quantité de benzène entraînée. Nous n'avons donc pas au cours d'une expérience un courant gazeux de composition rigoureusement constante.

Néanmoins, en prenant la quantité d'huile de vaseline maxima que peut peser notre balance sans perdre trop de sensibilité, nous obtenons des droites de pentes suffisamment faibles, pour que le débit de benzène ne varie pratiquement pas au cours d'un essai de 10 minutes.

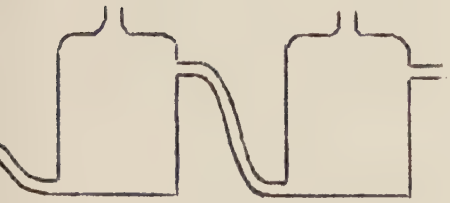
2°/- Le tube à catalyse



Toujours en pyrex Ø = 8; 500 mg de grains y occupent environ 5 cm, soit 1,5 cm en hauteur : cette faible valeur permet de penser que tous les grains sont à une même température dans cette petite zone du four, tout au moins avant que les gaz n'y soient envoyés.

Par la suite, la nécessité de contrôler la température des deux couches extrêmes du catalyseur nous amènera à placer une tubulure à chaque branche du U et deux petits renflements à leur base, permettant d'y placer le réservoir d'un thermomètre entouré des grains du catalyseur étudié.

3°/- L'absorbeur



Il figure ci-contre et présente l'avantage d'obliger les bulles gazeuses à se "casser" à la sortie de chaque petit flacon (5). Ceux-ci ont des dimensions telles que le volume non occupé par le réactif est minima dans chaque cas, afin de réduire le volume mort de l'appareil. Le dernier flacon qui ne doit rien absorber sert de témoin.

Les différentes parties de l'appareillage sont liées par des rodages et robinets à trois voies permettant de courtcircuiter tel ou tel appareil.

4°/- Réactifs

Nous possédons deux types d'absorbeurs différents par leur volume. Nous y mettons soit 20 cc, soit 40 cc, d'une solution de soude 0,154 N. Son excès est neutralisé après l'expérience par une solution HCl 0,154 N. La quantité versée entre les deux virages phénolphtaléine, hélianthine, donne ainsi directement en milligrammes la quantité de benzène oxydé suivant :

$$C_6H_6 + 15/2\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 3\ H_2O.$$

- Marche d'une expérience

- Remarques préliminaires

1/- Nous utilisons du benzène déthiofené.

2/- Nous opérons toujours avec un même poids de catalyseur (500 mg), dont nous avons précédemment donné les caractéristiques granulométriques.

3/- Sauf spécifications contraires, le débit d'air est de 50 cc/minute sous les conditions normales.

4/- Si la température des grains placés au sein du four est celle de ce dernier, tout au moins en début d'expérience, celle de l'air au moment de son arrivée sur le produit est difficile à préciser; soit que cet air ait une température égale à celle du catalyseur, soit que sa faible capacité calorifique le réduise à un rôle négligeable, l'augmentation de la longueur de tube de verre à parcourir n'a apporté, au cours des expériences préliminaires, aucune variation dans les résultats.

Le four étant à la température décidée pour l'expérience, nous envoyons l'air dans le barboteur, préalablement pesé, l'absorbeur à soude étant en communication avec le tube à catalyse. Après θ minutes nous courtcircuitons le barboteur, cependant que nous balayons le tube en U et l'absorbeur durant 2 à 3 minutes.

Le poids initial du barboteur permet, en se reportant au réseau des courbes tracées lors de l'étalonnage, de connaître la quantité de benzène entrainé, (que nous pouvons d'ailleurs vérifier par une nouvelle pesée). La quantité oxydée est lue directement sur la burette : d'où le pourcentage oxydé soit par rapport au benzène entrainé, soit par rapport au benzène pouvant être oxydé, si la quantité en est supérieure à 4,64 mg (quantité juste oxydable par 50 cc d'air).

Dans ce dernier cas, nous avons parfois modifié légèrement notre marche expérimentale car le "surplus" de benzène ne joue qu'un rôle de diluant et sa variation au cours du temps ne peut apporter qu'une faible perturbation à notre expérience qui se présente ainsi :

Envoi de l'air surchargé de benzène sur le catalyseur, l'absorbeur n'étant pas relié au tube à catalyse. Après 2 à 3 minutes, mise en circuit de catalyseur durant un temps θ et dosage immédiat de carbonate formé, <u>sans balayage d'air</u>.

Nos premières expériences nous ont montré que l'activité d'un catalyseur varie constamment, parfois même durant une expérience; aussi avons-nous utilisé pour chaque série d'essais des produits neufs.

Les oxydes de manganèse et de cobalt présentent quelques différences; nous les étudierons séparément, pour la commodité de l'exposé.

Enfin, nous avons étudié, dans chaque classe, plusieurs produits. Lorsqu'ils présentent entre eux quelques différences, celles-ci sont signalées. Dans le cas contraire, leur comportement caractéristique commun est rapporté à Mn^M, Mn^N, Mn^h - Co^h, Co^N, Co^M - $MnCu^N$, $MnCu^M$.

-=o=-

§ II - Catalyseurs manganiques

1°/- Premières expériences

- Expériences effectuées avec 1 mg benzène/minute

Construction de la courbe représentant le nombre de milligrammes de benzène oxydé en fonction de la température.

Pour construire cette courbe, nous portons la température du four à 150°C par exemple et effectuons une expérience qui nous donne la quantité de benzène oxydé; le four est ensuite porté à 160°C pour une seconde expérience. Puis 170; 180° .... jusqu'à la température à laquelle plus de 0,9 mg de benzène est oxydé par minute. Sur la figure n° 3, la courbe A représente cette série d'expériences.

Abaissant alors la température du four par paliers de 10 degrés, nous obtenons la branche B légèrement différente de A.

Si sur ce même produit, nous recommençons quelques cycles, nous avons successivement les courbes C, D, E ...

Les 2 ou 3 premières courbes se différentient, surtout aux basses températures, comme le montre la figure 3 (relative à un Mn_M); les suivantes viennent rapidement se confondre en une courbe R.

Effectuons cet ensemble d'expériences sur un nouveau catalyseur de la même classe que le précédent : nous obtenons A', B', C' .... R', cependant qu'un troisième produit donnera A", B", C" .... R".

Nous constatons alors que si les courbes A, A', A" ne se correspondent pas, R, R', R" par contre peuvent se superposer, ce qui nous conduit à caractériser la classe

de produits Mn^M par cette courbe R commune à tous les produits de cette classe.

Les classes Mn^N et Mn^h donnent également des courbes caractéristiques que nous avons groupées sur la figure 4.

- Examen des courbes

1.- A l'intérieur des classes les écarts entre les branches A et R sont très variables, de faibles pour ne pas dire nuls parfois pour les catalyseurs Mn^N, à forts pour Mn^M et Mn^h, surtout lorsqu'ils sont fortement oxydés. Nous donnons à la fin de ce paragraphe l'explication de ce fait : elle lie la quantité d'oxygène actif des produits à l'allure des courbes A, B, C, par suite d'une oxydation du benzène par l'oxyde s'ajoutant à la catalyse.

2.- Les courbes R sont, somme toute, caractéristiques de la valeur catalytique de chaque classe de produits quelque soit la propriété à laquelle doit être liée cette valeur.

Nous pouvons donc ranger les catalyseurs dans l'ordre décroissant suivant : Mn^M , Mn^h , Mn^N et associer à chaque classe deux températures particulières des courbes R,

a)- la température du point d'inflexion, soit pour : Mn^M 195° - Mn^h 225° - Mn^N 265°.

b)- La température du point d'ordonnée 0,9 mg, soit pour :
Mn^M 240° - Mn^h 270° - Mn^N 290°.

3.- Le point d'inflexion sépare la courbe en deux parties: la partie inférieure à l'allure d'une exponentielle, qu'il est normal d'observer dans ces réactions fonction de la température et exothermiques. La partie supérieure tend asymptotiquement vers 100°. Cette difficulté à oxyder les dernières traces de benzène peut s'expliquer, soit par une inhibition

de la réaction due à H_2O ou à CO_2 formé, soit par l'influence de la pression partielle du benzène dans la vitesse de réaction.

Cette influence est d'ailleurs classique et nous avons vérifié que H_2O et CO_2, du moins en quantité égale à celle produite par la réaction, ne jouent aucun rôle inhibiteur.

4.- Nous avons également étudié les courbes correspondantes de $MnCu_M$ et $MnCu_N$. Leurs positions respectives sont les mêmes que celles des corps Mn^M et Mn_N , chaque produit étant par ailleurs plus actif que son homologue sans cuivre.

Ces courbes montrent que le cuivre joue un rôle actif dans la catalyse.

En effet, nous n'avons jamais remarqué, par la suite, de possibilités d'empoisonnement par l'eau dans les conditions habituelles d'emploi. Le cuivre ne peut donc diminuer cet empoisonnement. La position de la courbe MnCu à gauche de la courbe Mn correspond donc à une plus grande activité des premiers produits; nous retrouvons là une conclusion du paragraphe précédent : le cuivre doit donc être un véritable promoteur.

Expériences effectuées avec un air sursaturé[1] en benzène

Nous avions l'intention de réaliser des courbes analogues à celles du paragraphe précédent et d'étudier les quantités de benzène oxydées à chaque température ; mais s'il nous était possible d'obtenir des températures pour lesquelles plus de 90 % ou moins de 15 % du benzène oxydable soit oxydé, jamais nous n'obtenions de valeurs intermédiaires; à peine étions-nous à une température correspondant à 10 ou 15 % d'oxydation qu'une élévation de quelques degrés portait à 90 % la quantité de benzène oxydé à son contact.

Une variation rapide de la température du catalyseur lui-même pouvant rendre compte de ces "intempérances", nous avons placé au sein des deux couches extrêmes du catalyseur les réservoirs d'un thermomètre et constaté, qu'effectivement, les grains ne restent pas, au cours d'une expérience positive, à la température du four. Ils s'en éloignent, soit de quelques degrés, soit d'une centaine de degrés. Cette élévation brutale de la température du catalyseur se produit lorsque nous atteignons une température telle que les calories dégagées par la combustion du benzène sont supérieures aux pertes du catalyseur vers le four.

Par la suite, au cours de nos expériences, nous avons relevé toutes les minutes, les températures données par les deux thermomètres, notées A et D (Arrivée et Départ des gaz), ces températures étant les seules valables.

Nous donnons ci-dessous quelques exemples de températures relevées, la minute 0 correspondant à l'envoi de l'air chargé de benzène sur le catalyseur. ΔT_A ou ΔT_D représentent les écarts des thermomètres respectifs et du four.

.....

(1)- au sens habituel : plus de benzène que l'air le véhiculant ne peut en oxyder.

Produit	Temp. du four		Minutes 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mn^M n°162	173°C	A	173	182	230	280	310	350	"	"	"	"	"
		D	175	180	184	184	186	"	"	"	"	187	188
Mn^M n°162 ayant déjà fonctionné	173°C	A	176	178	184	190	230	300	307	310	"	"	"
		D	175	176	178	180	"	"	185	"	"	"	"
Mn^M usé (1)	173°C	A	172	174	175	"	"	174	"	"	"	"	"
		D	173	177	179	"	"	177	"	176	"	"	"
Mn^h n° 74 usé (1)	225°C	A	227	"	"	228	229	230	229	"	228	"	"
		D	227	228	229	230	231	233	232	231	230	"	"
Mn^N n°107	275°C	A	275	293	344	370	"	372	375	"	"	"	"
		D	275	280	285	"	"	287	290	"	"	"	"
Mn^h n°69	213°C	A	213	216	219	306	330	340	"	"	"	"	"
		D	214	215	216	"	218	"	"	"	"	"	"

Remarques

I - Nous avons tout d'abord pensé prendre la température des grains au moyen d'un couple, et cherché la meilleure position où placer la pointe de celui-ci.

Plaçant la soudure à 14 mm de la surface des grains d'un Co^N et la retirant de 2 en 2 mm, nous avons noté les températures suivantes : 220°C ; 220; 290; 300; 305; 330; 365; 300 (surface).

D'où :

1.- La couche de catalyseur ayant une température élevée est mince (en tout état de cause, nous verrons plus loin qu'elle est plus épaisse pour un produit manganique).

2.- Par suite, la position de la soudure du couple à 2 mm près, influencera la mesure.

Par contre, dans cette même expérience un thermomètre, dont le réservoir est légèrement enfoncé dans les premières couches du produit, nous a donné pour quatre positions différentes des lectures allant de 345 à 355°C.

Nous avons préféré, pour cette raison, prendre comme repère, un thermomètre, bien que sachant les lectures effectuées inférieures de 10 à 15°C à la température réelle du catalyseur.

II - Aucune expérience ne permettant d'atteindre l'oxydation de 4,64 mg de benzène par minute, mais au maximum 4 mg environ, nous avons recherché s'il restait de l'oxygène à la sortie du tube à catalyse.

Quel que soit le produit employé et la température du four, nous avons toujours trouvé de 1 à 2 % d'oxygène dans les gaz résiduaires, soit 5 à 10 % de l'oxygène initial.

Une augmentation de la quantité d'air envoyé permet de brûler plus de benzène, mais toujours, même en présence de l'excès de benzène, nous constatons à la sortie des quantités appréciables d'oxygène qu'il est beaucoup plus difficile de fixer que le benzène dans le cas symétrique d'envois à 1 mg benzène/minute.

Nous pouvons dire que de même que dans l'expérience avec de l'air ayant peu de benzène, la pression partielle de ce corps est importante; de même pour l'air sursaturé, c'est la pression partielle de l'oxygène qui compte sa diminution, étant ressentie plus fortement que dans le premier cas.

III - Les ΔT obtenus sont variables suivant la "vie antérieure" du catalyseur, comme nous le verrons plus loin.

Point important, les ΔT_A maxima obtenus sont nettement plus élevés pour Mn^M (de l'ordre de 180°C) que pour Mn^N et Mn^h (100° et 130°C).

IV - Quelle erreur avons-nous pu commettre dans les essais du chapitre précédent lorsque nous rapportions la quantité de benzène oxydé à la température du four ? Autrement dit, quel ΔT pouvait-il y avoir dans ces expériences ?

Prenons comme ΔT moyen 140°C en précisant que ces ΔT maxima sont des ΔT_A. En supposant que le ΔT soit lié linéairement à la quantité de chaleur dégagée (ce qui est à peu près vrai, le rayonnement ne pouvant avoir à ces températures un rôle prépondérant), l'envoi de 1 mg de benzène par minute doit produire pour une oxydation totale un ΔT au plus égal à $\frac{140}{4} = 35°C$; cela si l'oxydation se fait au contact d'une masse égale de catalyseur.

En fait, ΔT étant moins important, le catalyseur est porté à moins haute température et son activité est moins grande; l'oxydation du benzène se fait donc au contact d'un volume de catalyseur d'autant plus important que l'air est moins chargé de benzène. Un air à 1 mg de benzène/minute s'oxydant totalement doit donc produire un ΔT nettement inférieur à 35°C; nous avons effectivement trouvé au plus 20° en réeffectuant quelques essais avec les deux thermomètres A et D, pour une oxydation totale.

Pour une oxydation non totale, donc à une température plus faible, le ΔT est moins sensible; nous pouvons donc dire, qu'en toute rigueur, les courbes réelles, mg oxydé/température des grains, ne doivent différer des courbes données au paragraphe précédent (mg oxydé/température du four) que par une légère diminution de leur pente.

Nous avons figuré sur le tableau (3) une telle courbe représentée en pointillés.

Résultats

L'instabilité de la température des grains pour certaines températures du four, caractéristique de ces essais, ne nous permet pas de construire des courbes semblables à celles du précédent paragraphe; deux phénomènes seulement nous sont accessibles.

A - Température minima à laquelle commence l'accroissement brutal de la température.

a)- Elle est, à quelques degrés près, la même pour les corps d'une même classe et au sein de chaque classe, d'autant plus basse que le produit est plus oxygéné.

b)- Les classes sont entre elles dans la même position relative que les courbes données précédemment; plus précisément, cette température,

soit	160	pour Mn^M
	200-210	" Mn^h
	250	" Mn^N,

est légèrement inférieure à celle du point d'inflexion des courbes correspondantes.

Ce fait est compréhensible et peut rapidement s'expliquer, en recherchant pour quelle température les calories fournies seront supérieures à celles dépensées.

Les calories fournies sont représentées en fonction de la température des grains par une courbe F identique aux courbes du graphique 4 aux unités près (voir graphique n° 5).

Les calories nécessaires pour se maintenir aux températures supérieures à celles du four, θ, sont représentées en fonction de ces températures sensiblement par une droite (à température élevée le rayonnement commence à intervenir mais la quantité du produit actif donc "chaud" diminue); cette droite coupe l'axe des abcisses au point θ. Pour chaque θ nous avons une droite : d'où un réseau de droites qui doivent être légèrement divergentes.

Pour une courbe F, c'est-à-dire pour un envoi déterminé de benzène, la droite D tangente en un point de F, et ce, en un point d'abcisse légèrement inférieur à son point d'inflexion, sépare deux régions :

- l'une où, au départ de $\theta 1$, par exemple, les grains tout au plus atteindront $\theta 1$;
- l'autre où, partant de $\theta 2$, les grains verront leur température croître jusqu'à l'oxydation quasi totale du benzène.

B - <u>Température minima des grains</u> pour laquelle la catalyse est supérieure à 90 %.

Si après avoir atteint une température suffisante pour que l'oxydation soit quasi totale, nous continuons l'envoi du gaz, tout en baissant la température du four de façon régulière, la température du produit, toujours égale à celle du four augmentée d'un ΔT correspondant aux calories dégagées, baissera également suivant une loi à peu près identique; ceci tant que l'apport des calories sera constant, c'est-à-dire tant que l'oxydation sera quasi totale.

Quand elle ne le sera plus, la chute de température du catalyseur sera plus brutale que celle du four, et la courbe (température du produit/temps) présentera une variation de pente comme le montrent les courbes figurées au graphique n° 6. Ce point anguleux a pour ordonnée :

Mn^M 280°C ; Mn^h 310°C : Mn^N 350°C.

Etude comparative des résultats obtenus dans les 2 régimes de marche.

Les deux températures repères données ci-dessus appellent, comparativement aux résultats obtenus en air non saturé, quelques commentaires.

1°/- On peut s'étonner de la chute brutale de la catalyse dès que les grains de Mn^M atteignent 280°C, alors que pour un air à 1 mg de benzène/minute, une différence de 10°C ne produit pas d'effets sensibles.

En fait dans ce dernier cas, la totalité du catalyseur est comprise, disons entre 250 et 270°; par contre en air sursaturé, par suite de l'apport d'un plus grand nombre de calories, la température des premières couches s'élève, le catalyseur y est plus actif et l'action catalytique s'y concentre; cet accroissement de l'activité des premières couches du produit est confirmé par ΔT_A voisin de 100°C et ΔT_D voisin de 10°C.

Lorsque nous baissons fortement la température du four pour y atteindre 150°C, cette valeur est celle de plus des 9/10 des grains. Si la température de la "couche utile" ne peut plus suffire à catalyser toute l'oxydation, les grains suivants sont à trop basse température pour avoir une action utile, si faible soit-elle.

2°/- Pourquoi au départ d'un produit Mn^M porté à 180°C, arrive-t-on à l'oxydation totale dans le cas d'air sursaturé et n'oxyde-t-on que 0,2 mg dans le cas contraire ? En d'autres termes, pourquoi y a-t-il une élévation de température dans le premier cas et non dans la seconde ?

La pression partielle du benzène ayant seule varié, il faut admettre une influence déterminante de ce facteur, ce que la forme des courbes 4 nous laissait pressentir.

Pour préciser cette influence nous avons réalisé des séries d'expériences en variant les concentrations de benzène dans l'air : mais nous n'avons obtenu que des résultats apparemment incohérents et non reproductibles, jusqu'au jour où nous avons mis en évidence les phénomènes d'amorçage et d'empoisonnement qui, liés à la vie antérieure du catalyseur, superposent leurs effets à ceux de la catalyse proprement dite.

-=o=-

2°/- Phénomènes secondaires

Amorçage et empoisonnement

I - Mise en évidence du phénomène

Soit une expérience sur un catalyseur Mn^M - Température du four 171° - Benzène envoyé par minute : 2,6 mg. Nous envoyons le courant gazeux sur le catalyseur durant 10 minutes; puis nous balayons l'appareil avec de l'air durant 4 minutes; enfin 5 minutes d'arrêt avant d'entreprendre un nouveau cycle : réaction, balayage, repos.

Au cours de chaque envoi de gaz nous notons naturellement la perte de poids du barboteur, la lecture d'HCl, les ΔT_A et ΔT_D maxima obtenus durant l'essai.
Ces chiffres sont donnés ci-dessous :

Expériences successives	Poids de benzène envoyé	Benzène oxydé	ΔT_A	ΔT_D
n° 1	26	20	64	9
2	26	19	60	16 → 9
3	26	4,6	6	16 → 1
4	42	3,o	2	9 → 5

Nous pouvons faire maintenant toutes expériences sur ce produit, à 171°C : nous n'aurons pratiquement pas de catalyse. Ce catalyseur nous semble "empoisonné". Quelle que soit la concentration en benzène nous ne pourrons plus obtenir de ΔT importants, corrélatifs d'une oxydation, à cette température.

A plus haute température le produit se révèle actif, ce qui montre que l'empoisonnement consiste en une impossibilité "d'amorcer" la catalyse. Notons de suite qu'à plus haute température, disons 200°C pour un Mn^M, nous aurons également un"démarrage" semblable mais (sauf usure du catalyseur) toujours reproductible.

Nous avons sur différents produits de chaque classe, varié les quantités initiales de benzène, les temps de passage du gaz, la température du four, le nombre d'opérations successives, les intervalles entre les opérations de catalyse dans le but d'aboutir à un produit empoisonné, c'est-à-dire ne catalysant plus à une température du four qui, initialement, suffisait pour l'obtention d'une forte oxydation; d'où les .

II - Conditions d'obtention de l'empoisonnement

A - L'empoisonnement n'est possible que dans une zone de température initiale donnée. Cette zone correspond sur les courbes de la figure 4, à une catalyse faible 10 à 15 % environ.

Ainsi, vers 165-175° pour Mn_h^M
200 pour Mn_N
240 pour Mn .

B - L'empoisonnement nécessite un envoi d'air non saturé en benzène; l'air doit être d'autant plus pauvre que la température est plus élevée, relativement à celles données en A.

Ainsi pour empoisonner un Mn^M, il faudra utiliser

à 165°C un air presque saturé
175° un air à 2,6 mg de benzène
190° un air à 0,8.

C - Il faut plusieurs expériences successives et un temps minimum d'autant plus long qu'il y a moins de benzène dans l'air, toutes choses égales par ailleurs : 5 expériences de 10 minutes seront nécessaires avec moins d'un mg/minute et 2 expériences avec 2,6 mg.

D - L'aptitude à l'empoisonnement est variable avec les produits ; les Mn^N sont très vite empoisonnés. Les Mn^h et Mn^M résistent d'autant plus qu'ils sont plus oxydés.

E - L'analyse des produits immédiatement après leur empoisonnement révèle une teneur en oxygène légèrement inférieure à la teneur initiale

$MnO_{1,48}$ pour $MnO_{1,50}$ - $MnO_{1,57}$ pour $MnO_{1,58}$ -

$MnO_{1,70}$ pour $MnO_{1,72}$.

Si cette différence est de l'ordre de grandeur de nos erreurs possibles d'analyse, il n'en reste pas moins qu'elle est toujours dans le même sens et doit correspondre à un déficit réel en oxygène actif (nettement inférieur évidemment à la quantité de benzène qui pourrait être oxydé).

II - Destruction de l'empoisonnement ou regénération des produits.

Nous avons recherché les méthodes permettant aux produits de retrouver leur activité initiale, c'est-à-dire leur permettant de catalyser à la température où précédemment ils étaient comme empoisonnés (répétons que l'on peut toujours obtenir une catalyse en élevant la température du four).

Ainsi comment traiter un Mn^M empoisonné pour qu'il puisse, comme précédemment à 171°C permettre l'oxydation de 20 mg sur 26 envoyés en 10 minutes.

Il faut :

a) - Porter le produit à une température supérieure à la température d'empoisonnement, et ce, durant un temps d'autant plus court que la température est plus élevée.

Ce temps est variable suivant les classes de produit et s'il faut 15 minutes à 200°C pour un Mn^M, 15 minutes à 275°C par contre ne suffit pas pour un Mn^h.

On peut obtenir aussi un produit régénéré en le laissant à l'air à sa température d'empoisonnement, suivant un temps suffisamment long (20 heures par exemple).

b) - La présence d'oxygène autour du produit durant sa régénération.

Ce fait est prouvé par l'expérience suivante que nous donnons, in extenso, car elle nous servira dans un prochain paragraphe (voir page); nous empoisonnons 500 mg d'un Mn_1M à 180° par 90 mg de benzène envoyé en 80 minutes et vérifions cet empoisonnement: sur 30 mg envoyés en 8 minutes, 3 sont oxydés et $\Delta T_A = 10$.

Nous chassons alors l'air de l'appareil avec de l'azote purifié, élevons la température du four à 250°C durant 5 minutes et revenons à 180°C.

Un envoi d'air et de benzène (25 mg en 10 minutes) donne alors une lecture de 20 cc d'HCl. Le produit est donc régénéré. Nouvel empoisonnement à 180° très vite obtenu (19 mg de benzène envoyé en 26 minutes), balayage d'azote; 10 minutes à 250°C et retour à 180°C.

Essai : 27 mg en 10 minutes - Lecture 1,5 (x). Le produit est donc resté empoisonné.

De nouvelles élévations de températures en atmosphère inerte ne redonnent pas son activité à cet oxyde, alors qu'une seule opération dans l'air à 250°C durant 10 minutes donne un produit tel que sur 22 mg en 10 minutes à 180°, 18 sont oxydés (xx).

Si l'on excepte la première régénération que nous expliquerons par la suite, cette expérience prouve la nécessité de l'oxygène dans le phénomène de régénération.

<u>Remarque</u> - Notons que si pour ne pas alourdir notre exposé nous ne donnons que la première période d'utilisation du catalyseur après chaque traitement, il n'en est pas moins vrai que nous vérifions la suite : ainsi pour (x) 5 ou 6 essais ne donnent rien même avec de l'air saturé, et pour (xx) nous avons 90 % de catalyse avec de l'air saturé.

IV - Amorçage à rebours

La façon dont l'empoisonnement gagne les grains nous est donnée par le phénomène que nous appelons "amorçage à rebours"; son mécanisme est facile à comprendre par le simple examen des deux expériences ci-dessous :

1°/- Avec un produit neuf :

		0	1	2	3	4	5	6
Four à 200°C	T_A	202	210	290	300	303		
	T_D	201	204	208	209			

2°/- Avec un produit employé auparavant dans des conditions d'empoisonnement :

Four à 200°C	T_A	202	204	207	212	300		
	T_D	201	208	226	224	218	215	

Dans le premier cas les premières couches du catalyseur suffisent à amorcer la réaction et à atteindre une température telle qu'elles puissent catalyser la totalité de la réaction.

Dans le second, les premières couches étant empoisonnées, ce sont les suivantes qui amorcent la réaction et élèvent la température. Par conductibilité, les premières couches voient leur température s'élever et atteindre le seuil où elles-mêmes peuvent tout catalyser, ce qui nous ramène au premier cas.

Remarquons à ce sujet, combien les ΔT_A et les ΔT_D, même non totalement exacts, nous renseignent sur la façon dont travaille le catalyseur. Un ΔT_D pratiquement nul nous indique, si par ailleurs il y a eu oxydation, que celle-ci s'est effectuée uniquement au contact des premières couches. Sitôt que les couches suivantes travaillent, ΔT_D apparait.

Cette expérience montre que l'empoisonnement gagne les uns après les autres les grains du catalyseur (qui forme donc un produit hétérogène) et non la masse entière d'un seul coup.

Nous en terminerons avec les différents phénomènes secondaires qui accompagnent la catalyse en étudiant l'usure des catalyseurs.

--o--

Usure des catalyseurs

Utilisons un produit plusieurs heures durant. Pour une même température du four, au fur et à mesure de cette longue expérience, ΔT_A décroit et ΔT_D croit; ce dernier dépasse bientôt ΔT_A qui tend vers zéro.

Puis ΔT_D fait de même, cependant que le catalyseur se montre totalement inactif à cette température; nous n'obtiendrons alors une oxydation qu'en élevant la température du four : la catalyse sera d'ailleurs rapidement faible et tombera à zéro suivant le même processus que ci-dessus.

Notons ainsi la fin de l'activité du Mn^M n° 183, alors que la température du four est à 300°C (cet Mn_M ayant auparavant fonctionné une centaine d'heures environ).

A/-

0	1	2	3	4	5	6	Benzène oxydé
302 302	305 307	308 320	315 315	324 312	330	333	80 %

B/- 4 heures plus tard :

300 300	303 330	311 324	337 330	327 332	325 327	80 %

C/- Après 8 heures :

300 300	303 320	305 330	310 328	309 327	309 326	75 %

D/- Après 14 heures :

300 300	302 308	304 307	7 %

- Caractéristiques de l'usure d'un catalyseur

a)- Le catalyseur nécessite, comme nous venons de le voir des "températures de four" de plus en plus élevées pour fonctionner.

b)- Pour une même température des grains, l'efficacité catalytique diminue. Ainsi pour le Mn^M n° 183, après 60 heures de fonctionnement, nous avons :

	Four	T_A	T_D	Lecture d'Hcl
	260	312	275	3,5
et après 90 h	290	315	312	3,2

c)- Cette usure, à l'inverse de l'empoisonnement, semble définitive. Aucune méthode (élévation de température en présence d'oxygène pur, atmosphère sèche ou humide) ne nous a permis de la faire disparaitre.

d)- La rapidité avec laquelle on obtient un produit totalement usé est variable selon la classe mais du même ordre pour les produits d'une même classe si l'on opère dans des conditions identiques.

Ainsi il faut environ 100 heures pour Mn_N^M
30 " pour Mn_h
50 à 70 " pour Mn.

Cette usure progressive jointe aux empoisonnements rend délicate l'étude des catalyseurs; la reproductibilité parfaite d'une expérience dépend de l'identité de la vie antérieure totale des catalyseurs employés.

-=o=-

Etude des produits

Ces phénomènes étant mis en évidence et étudiés quant à leur condition d'obtention, il était nécessaire de rechercher à quelles caractéristiques chimiques ou physiques pouvaient se lier ces résultats expérimentaux.

Nous avons donc étudiérsur des produits neufs, empoisonnés, et usés : la composition chimique, la surface, la densité, le diagramme de rayons X.

Quant à cette dernière discipline, nous n'avons pas obtenu suffisamment de diagrammes précis pour pouvoir consigner ici nos résultats.

La composition chimique est établie selon les méthodes décrites au début de cette étude. Nous donnons le pourcentage en MnO_x du produit sans rappeler les impuretés qui sont à peu près constantes pour chaque classe de produit et dont l'ordre de grandeur a été ci-dessus précisé.

La densité est prise par la méthode du flacon. Nous opérons avec l'eau et le benzène afin de recouper nos résultats.

La surface a été calculée après dégazage par la méthode B.E.T. qui utilise le phénomène de l'adsorption à basse température (-195°C par exemple) et l'hypothèse de la formation d'une couche monomoléculaire de gaz à la surface du solide.

Nous avons consigné dans le tableau suivant quelques chiffres qui résument l'ensemble de nos résultats.

		Formule		Densité	Surface m^2/g
Mn^M 162	Initial	85 % en	$MnO_{1,50}$	3,5	90
	après 20 minutes marche empoisonnante	85	$MnO_{1,48}$	3,5	90
	usé à 200°C	98	$MnO_{1,35}$	4,4	40
Mn^M 157	Initial	74,5	$MnO_{1,48}$		
	porté à 200°C	82	1,56	3,4	90
	empoisonné	83,5	1,33	3,5	92
Mn^M 183	Initial	87	$MnO_{0,60}$	3,7	80
	empoisonné	85	1,34	3,8	85
	usé à 300°C	99	1,33	4,6	30
Mn^N 113	Initial	96	$MnO_{1,16}$	4,9	20
	après usage puis 4 h à 175°C dans l'air	97	1,42		15
	usé	99	1,35	5,o	12
Mn^N 107	Initial	96	$MnO_{1,55}$	4,7	25
	usé	99	1,32	5,1	15
Mn^h 86	Initial	95	$MnO_{1,43}$	4,5	40
	empoisonné	95	1,34	4,4	40
	usé	98	1,33	4,9	30
Mn^h 72	Initial	81	$MnO_{1,87}$		
	porté à 200°C	88	1,84	3,65	90
	léger empoissonnement	88	1,81		
	empoisonné	90	1,35		
	usé à 250°C	97	1,36	4,8	45
	usé à 320°C	99	1,35	4,8	35

- Etude de ce tableau

Notons tout d'abord, qu'aux erreurs d'expériences près, la densité varie en raison inverse de la surface et semble être d'autant plus faible que le produit contient plus d'eau.

Il semble que la présence d'eau dilate les cristaux et que sa disparition soit suivie d'une "recristallisation plus concentrée" si la température est suffisante.

Par ailleurs, les produits Mn^h sont ceux qui présentent entre eux le plus d'écart quant à leurs formules et surfaces, vraisemblablement parce que leurs préparations ont été plus variées que celles des produits par voie sèche.

Rapprochant les données de ce tableau decelles des paragraphes précédents, quant aux activités des catalyseurs, nous pouvons tirer les faits suivants :

1°/-

a)- Les oxydes Mn^h ont des surfaces différentes et une activité quasi identique.

b)- Mn^M et Mn^h n° 72 ont des surfaces identiques et une activité différente.

La surface n'est donc pas une condition déterminante du pouvoir catalytique d'un produit neuf; sans doute, dans des conditions identiques et pour une même quantité d'un produit, les résultats doivent-ils être proportionnels à la surface, mais une augmentation de celle-ci ne permet pas de fonctionner à température nettement plus basse; ce qui est normal vu la rapidité de l'augmentation de l'activité en fonction de la température.

2°/- De même la teneur en oxygène actif d'un catalyseur ne commande pas seule à son activité.

a)- Dans une même classe les formules des produits sont différentes.

b)- Deux produits de classes différentes ont parfois la même teneur en oxygène actif et une activité différente.

c)- Tous les produits aboutissent à $MnO_{1,33}$ et ne sont pas pour autant également actifs. Par suite, la faiblesse du pouvoir catalytique d'un Mn^N ne doit pas être imputée à sa faible oxydation.

3°/- Au fur et à mesure de son emploi la surface d'un produit diminue; elle est toujours minima pour le produit usé.

4°/- La composition de tous les produits est rapidement voisine de $MnO_{1,33}$ avec plus ou moins d'eau selon qu'il est plus ou moins loin du stade "usé".

Cela posé, voyons maintenant à quoi peuvent être rattachés les phénomènes d'usure et d'empoisonnement.

I/- L'usure

Les produits usés ont 3 caractéristiques :

α)- Un rapport oxygène/manganèse peu différent de $\frac{4}{3}$ que des produits non usés peuvent posséder également.

β)- Une surface faible, toujours minima mais non insignifiante en fonction de la surface de départ (au minimum 1/3).

γ)- Une densité maxima et un manque d'eau total.

Ce dernier point doit être dû, comme nous le disions en tête de ce paragraphe à une recristallisation de l'oxyde. Cette recristallisation lierait l'usure à une modification de structure, celle-ci aboutissant vraisemblablement à Mn_3O_4, à la suite des températures élevées atteintes par les grains en cours de fonctionnement : un produit usé serait un produit brûlé.

En appui à cette thèse, nous avons constaté qu'après avoir porté nos produits plusieurs heures à 500°C,

1°/- ils sont devenus inertes,

2°/- ils ont pour formule 99 % en $MnO_{1,33}$.

L "usure" serait donc une usure physique et non un empoisonnement dû à une impureté du benzène ou de l'air, ce qui expliquerait l'impossibilité d'une régénération.

II/- L'empoisonnement

Pour l'expliquer nous avons relié ses différentes caractéristiques par la théorie suivante.

1°/- L'amorçage d'une réaction est dû à l'oxydation du benzène par l'oxygène des couches superficielles des grains de catalyseur employé.

Cette réduction est rapide, fonction croissante de la température et de la pression partielle du benzène.

Elle intéresse les couches superficielles seules; d'où la faible différence globale de formule entre un produit neuf et après empoisonnement.

2°/- L'oxygène disponible dans cette couche est celui compris entre MnO_x et $MnO_{1,33}$.

3°/- La diffusion intéréticulaire de l'oxygène des couches profondes, variable selon la température, mais importante, s'ajoute au phénomène. L'importance de cette diffusion est prouvée par la constance de la composition des produits qui ont servi ($MnO_{1,33}$) en dépit de leur composition initiale différente, ce qui nécessite une évidente migration de l'oxygène du centre des grains vers la surface.

4°/- A cette température de réduction, le produit n'est pas oxydable par l'air, du moins d'une façon sensible.

Cette théorie rend parfaitement compte des conditions d'obtention de l'empoisonnement (cf. § II précédent).

A/- Empoisonnement possible que dans une zone de température donnée :

a)- A plus basse température il n'y a pas de réduction possible. Il n'y a donc pas d'amorçage mais, d'autre part le produit ne s'empoisonne pas.

b)- A température plus élevée, le produit est oxydable par l'air, ce qui nous ramène au cas suivant :

B/- Un envoi d'air saturé en benzène conduit toujours, s'il y a catalyse, après amorçage ou non, à une température élevée. Quand l'envoi de benzène cesse, le produit se réoxyde immédiatement au moins en surface et est donc apte à réamorcer dans une nouvelle expérience.

C/- Il faut pouvoir brûler tout l'oxygène supérieur à Mn_3O_4 sans toutefois trop élever la température permettant une réoxydation du produit : si non, cas précédent.

D'où une relation entre la quantité de benzène envoyé et la température, celle-ci pouvant être d'autant plus haute qu'il y a moins de benzène.

D/- On comprend facilement pourquoi les produits faiblement oxydés sont plus vite empoisonnés.

<u>Remarque</u> - A toutes ces vérifications, semble s'opposer le fait que le produit Mn^{M} n° 113 par exemple de formule $MnO_{1,16}$, donc inférieur en oxygène à $MnO_{1,33}$, permet parfois un amorçage.

En fait, durant les expériences habituelles, ce produit s'oxyde (et ce, précisément par ses couches superficielles en premier lieu) durant la période d'échauffement, parfois longue, dans le four où le tube à catalyse est placé. D'où une légère possibilité d'amorçage comme l'indique l'expérience suivante :

Four à 235°C		0	1	2	3
	T_A	235	300	310	324
	T_D	235	242	235	245
Arrêt 2 minutes					
		5	6	7	8
puis	T_A	236	237	"	"
	T_D	236	236	"	"

Mais si nous portons le produit à 235°C en atmosphère d'azote et que nous le mettions brutalement en présence d'air et de benzène, aucune catalyse ne se produit : il faudra porter le four à 275°C pour que celle-ci ait lieu : le produit ne peut donc amorcer.

Les mêmes conditions (montée en température en atmosphère d'azote) n'empêchent pas l'amorçage de la réaction dans le cas d'un Mn^M ou Mn^h car ils sont par eux-mêmes suffisamment oxydés.

De même la destruction de l'empoisonnement s'explique par une réoxydation des couches superficielles et l'expérience donnée in extenso (cf. page 53) prend toute sa valeur, qui démontre la nécessité de la présence d'oxygène; cette réoxydation s'effectue plus rapidement à 250°C qu'à 175°C par exemple : et un séjour de 15 minutes à 250°C suffit là où il faut 12 heures à 175°C.

Dans l'expérience citée, la première "réoxydation", alors que nous sommes en atmosphère inerte, est due à la diffusion de l'oxygène des couches profondes, phénomène ne pouvant se répéter plusieurs fois, du fait de l'appauvrissement du produit en oxygène au cours des expériences. Au cours d'empoisonnements successifs, le produit tend donc vers $MnO_{1,33}$.

Nous avons précisé cette diffusion intéréticulaire par l'expérience suivante :

Opérant sur un produit Mn^M, nous envoyons à 250°C de l'azote chargé de benzène; rapportées à une période de 10 minutes, les lectures d'HCl sont alors 2,0; 1,4; 0,8.

Nous laissons le produit 40 minutes, toujours à 250°C en atmosphère d'azote; nouvel envoi de benzène durant 10 minutes qui conduit à 1,8 cc d'HCl.

Les mêmes chiffres initiaux ont été trouvés avec Mn^N et Mn^h quant à l'ordre de grandeur : 1,3 à 2,0.

Les couches superficielles se sont donc réoxydées durant l'arrêt, seule explication de cette expérience que nous avons plusieurs fois réalisée.

N.B.

A - Un calcul rapide permet de vérifier que l'oxydation du benzène par les couches superficielles du produit permet d'élever les produits nettement au-dessus de leur température initiale.

1.- Quelle que soit la structure supposée de nos catalyseurs $Mn(OH)_2$, Mn_2O_3 ... l'élément MnO_x représente un encombrement qui, dans quelque direction que ce soit, n'est pas inférieur à 2 ou 3 Å°. Prenant pour surface moyenne 50 m_2 et 4 pour densité, nous pouvons dire qu'un gramme de produit a un "volume superficiel" dont le poids est égal à

$$3.10^{-8} \times 50.10^{4} \times 4 = 0,06 \text{ g}$$

soit le quinzième du poids total.

2.- L'oxygène compris entre $MnO_{1,33}$ et $MnO_{1,50}$ par exemple, représente 3,45 % d'oxygène "disponible". 100 mg de produit peut donc oxyder :

$$100 \times \frac{3,45}{100} \times 0,06 \times \frac{78}{240} \# 0,07 \text{ mg de benzène.}$$

Or, la combustion de 1 mg de benzène dégage 9,6 calories, soit ici 9,6 x 0,07 = 0,67 calories.

Par ailleurs arracher $3,45 \times \frac{0,06}{100}$ mg d'oxygène nécessite environ 0,2 calories si l'on se base sur

$$Mn + O^2 \longrightarrow MnO^2 + 126.000$$
$$3Mn + 2O^2 \longrightarrow Mn_3O_4 + 343.000$$

D'où 0,5 calories excédentaires environ. La littérature donnant après calculs 2 calories pour élever 100 mg de Mn_3O_4 par exemple de 100°C, les 0,5 calories peuvent donner immédiatement 25° d'élévation de température par couche monomoléculaire d'oxyde réduite.

B - Nous avons cherché à mettre en évidence cet oxygène actif (au-dessus de Mn_3O_4) des couches superficielles et nous avons pensé étudier l'action des produits empoisonnés ou non, sur IK en solution neutre espérant une libération sensible d'iode.

Notre solution est à 70 g IK par litre. Après avoir vérifié qu'elle ne s'oxyde pas à l'air, nous avons fait les essais suivants :

Nous plaçons 500 mg de catalyseur dans 50 cc de solution. L'iode libéré est neutralisé par une solution d'hyposulfite titré après :

2 minutes	4 min	8 min	16 min	32 min	1^h 04
I	II	III	IV	V	VI

La quantité d'hyposulfite nécessaire est donnée en nombre de gouttes (1 goutte = 0,043 cc). La solution est $\frac{N}{20}$.

Le tableau ci-dessous montre en considérant les chiffres de la première colonne :

1°/- Que nous avons effectivement dans un ordre décroissant Mn^M, Mn^h, Mn^N, ce qui correspond au classement de ces produits quant à leur facilité "d'amorcer" la catalyse.

2°/- Que les produits A = Mn^M initial
B = " légèrement empoisonné
C = B traité à l'air à 200°C
D = C empoisonné
E = autre Mn^M longuement empoisonné,

nécessitent un nombre de gouttes inversement proportionnel à leur empoisonnement.

3°/- Les chiffres trouvés sont du même ordre de grandeur que la réduction par le benzène citée ci-dessus.

· 50 gouttes soit 2,15cc correspondent à

$$2,15 \times 4 = 0,86 \text{ mg d'oxygène.}$$

Or 500 mg contiennent

$$\frac{500 \times 3,45}{100} = 17,25 \text{ mg d'oxygène}$$

supérieur à $MnO_{1,33}$ en partant de $MnO_{1,50}$ et la couche superficielle 17,2 x 0,06 = 1,03 mg.

Produits	Temps				
	I	II	III	IV	V
Mn^M		35	20	0	6
Mn_N		7	5	2	3
Mn^h		16	4	4	6
A		35	14	5	9
B		31	11	7	10
C		39	10	9	7
D		24	10	4	2
E		16	6	5	7

-=o=-

3°/ - Catalyse

Après ces phénomènes d'amorçage et d'usure qui masquent parfois la catalyse proprement dite, étudions celle-ci : est-elle relevable de la théorie des centres actifs et de la structure des produits comme l'usure peut le faire penser ? Ou d'une oxydo-réduction, l'amorçage montrant la facile réduction du produit par le benzène, et l'oxydation par l'air de ces corps étant bien connue ?

Dans ce dernier cas, le catalyseur obtenu après un fonctionnement suffisamment long étant toujours Mn_3O_4, il existe deux possibilités quant aux vitesses respectives d'oxydation et de réduction.

1°/ - La réduction de Mn_3O_4 par le benzène est plus lente que la réoxydation de MnO en Mn_3O_4 par l'air : cela si le benzène peut réduire l'oxyde au-delà de $MnO_{1,33}$.

2°/ - Dans le cas contraire, la vitesse d'oxydation de $MnO_{1,33}$ est moins rapide que la réduction de l'oxyde qui peut être obtenu, en Mn_3O_4.

Voyons donc si les produits peuvent atteindre $MnO_{<1,33}$ et pour cela étudions la réduction par le benzène des catalyseurs.

Réduction des oxydes

L'étude de la réduction, ou de l'oxydation de nos oxydes, prend place dans le phénomène plus général des réactions gaz, solides, dont la cinétique a donné lieu à de nombreux travaux (30,31,33,35) sur les processus intergranulaires (32), volume équivalent (29), lois d'oxydations (34).

Cette étude est rendue délicate par l'impossibilité de séparer le phénomène de diffusion intéréticulaire des phénomènes superficiels : et une courbe, teneur en oxygène du produit/ temps, est fonction des deux vitesses : celle de réduction du produit et celle de diffusion de l'oxygène

ducentre vers l'extérieur du grain.

Nous avons pensé pouvoir comparer l'ordre de grandeur de ces deux vitesses de la façon suivante :

Nous envoyons sur un même produit Mn^N (le n° 122), de l'azote entrainant 5 mg de benzène à la minute, et analysons après différents intervalles de temps les produits, refroidis en atmosphère inerte.

Les résultats représentés en coordonnées logarithmiques quant aux temps, donnent sensiblement une droite; en opérant à diverses températures nous obtenons un réseau de droite dont les pentes présentent en fonction de la température une variation qui peut être représentée par une courbe; cette courbe représente le temps nécessaire pour atteindre $MnO_{1,50}$ par exemple, en fonction de la température. D'où $A^{1,50}$ (graphiques 7 et 8).

Opérant identiquement avec de l'azote chargé de 1 mg benzène/minute nous obtenons un second réseau figuré en pointillé et une courbe B correspondante, celle -i étant pratiquement confondue avec A aux températures supérieures à la température du point M.

Nous pouvons dire : la diffusion intéréticulaire de l'oxygène est indépendante de la pression partielle du benzène : la réduction par contre, l'est; l'identité des deux courbes A et B, après le point M ne peut s'expliquer que par une vitesse de diffusion infiniment plus lente que celle de réduction, les variations de cette dernière n'influençant plus le phénomène global qui reste uniquement fonction du processus le plus lent : la diffusion.

A des températures inférieures à M la vitesse de réduction pour des envois de 1 mg benzène/minute, n'est pas suffisante pour pouvoir être négligée et il en est de même en N pour la courbe A. Il doit donc exister une variation très sensible de la vitesse de réduction entre 200 et 250°C pour les pressions partielles correspondant aux envois de 1 à 5 mg de benzène/minute.

Nous pouvons semble-t-il conclure que pour un produit Mn^N la réduction lente pour des températures voisines de 200°C, devient quasi instantanée pour des températures allant de 250 à 300°C suivant la concentration en benzène; à plus haute température la vitesse de diffusion seule importe puisque la vitesse de réduction est infiniment plus grande.

Des expériences identiques pour des oxydes Mn^M et Mn^h conduisent aux courbes représentées au graphique 8. Elles montrent :

1°/- les vitesses de diffusion des différents produits sont du même ordre de grandeur (parties droites quasi confondues).

2°/- Cette partie droite de la courbe existe, pour les autres oxydes à des températures inférieures à 250°C; cela confirme la faiblesse de la réduction des produits Mn^N à ces températures, puisque pour les autres oxydes la vitesse de réduction aux températures inférieures à 250°C est encore nettement supérieure à la vitesse de diffusion.

3°/- Chaque classe possède un seuil de température (150-200 pour Mn^M; 200-250 pour Mn^h) identique à celui de Mn^N (250-300).

D'autre part, sur le graphique n° 10 nous avons groupé quelques résultats relatifs à la réduction d'un produit de chaque classe : nous constatons qu'aux températures utilisées le produit n'est jamais réduit en-dessous de Mn_3O_4. L'oxydo-réduction ne peut donc être une réduction de Mn_3O_4 réoxydé en cet oxyde, mais une oxydation de Mn_3O_4 ultérieurement réduit. La constance de la formule du produit final indique donc une réduction nettement plus rapide que l'oxydation par l'air et c'est cette dernière qui conditionnera la vitesse des échanges, donc l'intensité de la catalyse si celle-ci est une oxydo-réduction.

Remarque - Contrairement aux expériences catalytiques, ces réductions conduisent à des produits homogènes car la quantité de benzène envoyée étant nettement supérieure à celle qui peut être oxydée, sa pression partielle et par suite les conditions de l'essai sont pratiquement identiques en tête et en queue du tube contenant le catalyseur. Donc les oxydes sont réductibles en Mn_3O_4 avec une vitesse variable suivant les produits, la température, la pression partielle des gaz. Et l'oxydo-réduction ne sera possible qu'aux températures où la vitesse de réduction est infiniment grande, soit pour

Mn^M : 175°C
Mn^h : 225°C
Mn^N : 275°C

Oxydation de $MnO_{1,33}$

Pour cette étude nous portons nos produits à la température voulue et, à des intervalles de temps croissants, exponentiellement, nous en effectuons l'analyse. Afin d'opérer dans des conditions identiques, nous partons de produits empoisonnés, mais non usés, ayant toujours pour formule Mn_3O_4.

Dans une première série d'essais nous opérons à températures croissantes comme pour la réduction et construisons la courbe homologue de A et B du paragraphe précédent : nous constatons que la courbe représentative est différente de celle obtenue dans l'étude de la réduction : elle s'éloigne peu d'une droite sur toute sa longueur et ne permet pas d'affirmer une variation brutale de la vitesse d'oxydation en fonction de la température. Or, nous avons vu qu'un produit $MnO_{>1,33}$ présente toujours des raies correspondant à Mn_3O_4 et Mn_2O_3. La transformation de la totalité du catalyseur en ce dernier oxyde, doit nécessiter une diffusion de l'oxygène vers le centre du grain qui ne peut être très différente dans les trois classes de produit; la différence d'ordonnées des courbes pour une même abcisse, même élevée (300° C par exemple), doit correspondre à une différence de vitesse d'oxydation et celle-ci être suffisamment lente pour influer sur la vitesse du phénomène global, oxydation plus diffusion (graphique 9).

L'oxydation est donc plus lente ou au plus du même ordre que la diffusion et sa variation moins rapide que celle de la réduction.

Les courbes ,oxydation du produit/temps dont nous avons tiré les courbes 9 nous apportent deux points intéressants (courbes n° 11) :

A/- les oxydes tendent vers des limites différentes :

- pour Mn^M : $MnO_{1,88}$ (cf. DUBOIS)
- pour Mn^h : $MnO_{1,66}$
- pour Mn^N : $MnO_{1,66}$

et Mn_2O_3 à très basse température.

Si cette valeur représente, à chaque instant, l'état de la couche externe du grain, la "latitude" de réduction MnO_x à $MnO_{1,33}$ est donc plus grande pour $_{Mn}M$ que pour les autres.

B/- On retrouve des courbes identiques pour les différences de température "classiques", 175°C pour $_{Mn}M$; 225°C pour Mn^h ; 275°C pour Mn^N.

Ces études de la réduction et de l'oxydation du produit ne peuvent évidemment permettre d'affirmer que la catalyse soit ici une oxydo-réduction. Nous devons néanmoins constater l'étroit parallélisme existant entre les conditions exigées pour ces différents phénomènes :

1°/- Ainsi pour chaque produit, la catalyse ne devient importante qu'au-dessus de certaines températures : ces températures correspondent pour chacun d'eux à une réduction extrêmement rapide telle qu'elle offre à l'air une surface de composition toujours égale à Mn_3O_4.

2°/- Au-dessus de ce seuil la catalyse croit, comme croit l'oxydation des produits, rapidement, quoique moins rapidement que n'a cru la vitesse de réduction à plus basse température. En tout état de cause d'ailleurs, la vitesse d'oxydation est toujours inférieure à celle de réduction et les produits après usage catalytique ont pour formule Mn_3O_4.

3°/- La catalyse pour un air sursaturé en benzène ne permet jamais la disparition totale de l'oxygène : il reste toujours de 5 à 10 % de la quantité introduite.

Par contre dans le cas d'air non saturé on obtient plus facilement l'oxydation de plus de 95 % du benzène envoyé.

Cette facilité d'oxydation des dernières traces de benzène supérieure à la facilité de la fixation de l'oxygène peut s'expliquer par la vitesse de réduction des oxydes très supérieure à celle d'oxydation.

4°/- Les produits Mn^M sont plus fortement oxydables : ces catalyseurs permettent l'obtention de ΔT supérieurs.

5°/- Chaque classe de produit présente avec ses voisines une différence d'une cinquantaine de degrés pour l'obtention d'une même réduction, d'une même oxydation et d'une même catalyse.

On peut se demander à quoi est dû cette régularité dans les écarts de température.

Une explication simple peut être avancée si l'on suppose que l'oxygène et le benzène pour oxyder et réduire l'oxyde doivent être activés. L'activation possible devant être fonction de la structure des produits, celles-ci peuvent être telles qu'elles permettent de donner des énergies d'activation dont les différences soient égales à la variation d'énergie des molécules pour un $\Delta T = 50°C$.

Notons que la catalyse peut être précédée d'un amorçage, simple réduction de l'oxyde : cette réduction, grâce aux calories qu'elle dégage, peut permettre d'atteindre une température où la catalyse soit possible alors qu'elle ne l'était initialement pas; l'usure, enfin, provient d'une modification de structure qui doit interdire toute oxydation du produit; nous avons vérifié ce point :

Ainsi un produit usé, le n° 183 Mn^M, porté 18 h à 300° dans l'air donne $MnO_{1,37}$

et le n° 113 Mn^N, porté 20 h à 350° n'atteint que $MnO_{1,35}$.

Oxydation du cyclohexane

Nous nous sommes également attachés à l'étude de l'oxydation catalytique du cyclohexane. Nous avons comparé cette oxydation à celle du benzène, les catalyseurs Mn^M étant seuls employés.

Nous avons constaté que les phénomènes étaient de même nature que ceux précédemment décrits et ce, pour des zones de températures identiques, exception faite pour l'amorçage qui peut être réalisé 15° C plus bas.

Confirmant l'identité de l'amorçage et de la réduction l'étude de la réduction des Mn^{M} par le cyclohexane montre précisément que les points M et N des courbes 8 ont une abcisse inférieure d'une vingtaine de degrés à celle du benzène.

Par contre, la catalyse exige des températures identiques pour être efficace, bien que débutant à une température légèrement inférieure : cette identité des températures nécessaires montre la prédominance du phénomène d'oxydation du catalyseur identique dans les deux cas, dès l'instant où la température est telle que la réduction est infiniment plus rapide que l'oxydation.

-=o=-

§ III - Oydes Cobaltiques

Ils possèdent, comme nous l'avons précisé, quelques différences avec les oxydes manganiques; il était intéressant de rechercher si ces différences pouvaient introduire des variations dans les phénomènes catalytiques et parallèlement dans ceux d'oxydation et de réduction auxquels nous croyons pouvoir rattacher la catalyse.

Afin de mieux préciser les différences de comportement des deux groupes d'oxydes manganiques et cobaltiques, nous avons cherché à reproduire les expériences effectuées sur les produits manganiques dans un ordre identique; celà jusqu'à ce que les résultats nous contraignent à introduire des modifications que nous donnons comme dans les chapitres précédents dans leur ordre chronologique d'obtention : cette méthode permet de mieux faire comprendre pourquoi nous en arrivons parfois à certaines expériences.

Par ailleurs nous ne rappellons pas les marches expérimentales lorsqu'elles sont identiques à celles suivies sur les oxydes de manganèse : seuls les résultats sont notés afin de ne pas alourdir l'exposé.

-=o=-

1°/ - Expériences

Expériences effectuées avec 1 mg benzène/minute

Une seule modification vis-à-vis des essais manganiques : nous introduisons, cette fois, les deux thermomètres classiques dans les deux branches du tube à catalyse.

Nous notons ainsi que les écarts de température du produit, température du four, augmentent avec la température, c'est-à-dire avec la quantité de benzène oxydé, ce qui était prévisible. De plus, l'augmentation en fonction de la température du rapport ΔT/quantité de benzène oxydé, révèle une diminution de la masse de produit fonctionnant, ce qui entraine une "concentration" des calories dégagées.

Pour Co^N n° 617, nous avons :

Temp. du four →	175	190	205	215	227	250
Temp. T_A →	180	196	215	235	255	315
mg benzène oxydé →	0,05	0,09	0,25	0,5	0,8	0,95

La présence des thermomètres au sein du catalyseur permet de construire immédiatement une courbe exacte. Les courbes correspondantes aux courbes A,B,C,D ...R, sont d'ailleurs, dans le cas du cobalt, pratiquement confondues par suite de l'absence d'amorçage, comme nous le verrons plus loin.

Les résultats acquis, représentés par les courbes du graphique n° 12, montrent un parallèlisme avec ceux des oxydes manganiques, sauf en ce qui concerne l'ordre d'activité des classes qui est ici : Co^M , Co^N , Co^h.

Il est intéressant de noter que cette inversion de l'ordre des produits manganiques et cobaltiques quant à leur activité vis-à-vis de l'oxydation du benzène à haute température est également valable pour l'oxydation de CO à température ambiante. Dans les deux catalyses l'ordre des produits cobaltiques est

Co^M Co^N Co^h et celui des produits manganiques : Mn^M Mn^h Mn^N.

Expériences effectuées avec un air sursaturé en benzène

A/- Comme précédemment, nous notons la température minima à laquelle prennent naissance les ΔT importants, corrélatifs de la fixation quasi totale de l'oxygène présent.

Cette température varie, légèrement avec les différents produits Co^M (environ 150°C) et Co^h (220/230°C), beaucoup plus avec les Co^N (170°C à 210°C). L'ordre des produits est le même que celui des courbes du § I, donc différent des classes homologues manganiques; les écarts four, thermomètre sont du même ordre de grandeur que précédemment, soit 120 à 150°C.

B/- L'expérience consistant à chercher le point anguleux de la courbe, température du catalyseur en fonction du temps, cependant que le four se refroidit, nous conduit à un résultat inattendu : alors que pour $_{Co}M$ par exemple il a fallu 160°C pour que la réaction s'amorce, l'oxydation se poursuit alors même que le four est à 40°C, les thermomètres indiquant A : 140°C et D : 60°C. De même $_{Co}N$ fonctionne pour A : 150°C et D : 60°C.

Retirant le tube à catalyse du four tout en continuant l'envoi du benzène, nous constatons la présence, à la surface du produit d'un grain porté au rouge. Nous avons pensé que ce grain représentait la couche "utile" à sa limite et catalysait à lui seul l'oxydation du benzène envoyé.

La température donnée par le thermomètre ne peut évidemment représenter la température de ce grain dont nous avons vérifié l'existence, par la suite, à chaque envoi important de benzène.

2°/ - Phénomènes secondaires

Amorçage et empoisonnement

Ces phénomènes sont plus difficiles à préciser que précédemment, les conditions locales se montrant d'une extrême importance : un simple choc sur le tube à catalyse, déplaçant quelques grains, suffit parfois dans certains cas limites, pour faire cesser toute l'oxydation, jusqu' alors totale.

Un seul point peut être précisé : la première expérience se différencie, en général, des suivantes, en ce que nous pouvons obtenir les mêmes résultats avec une température du four de 10 à 15°C inférieure. Par la suite les différences de température, faibles, ne peuvent être rattachées, semble-t-il, qu'aux questions locales de tassement et place du catalyseur.

Usure

En dépit d'expériences très longues, aucune usure n'a pu être décelée, les 500 mg de produit catalysant toujours l'oxydation complète du benzène, après 150 heures de fonctionnement, à 250°C par exemple pour un $_{Co}M$.

Remarque - Revenons sur l'existence d'un grain porté au rouge, unique; il doit être, dans son état actuel, capable de catalyser à sa surface l'oxydation de la majeure partie du benzène. Les grains cobaltiques ont donc une activité infiniment supérieure aux manganiques. Non pas d'ailleurs parce qu'ils catalysent plus vite, étant portés au rouge, mais parce qu'ils sont précisément capables de s'élever ainsi en température, alors que les pertes calorifiques au départ sont sensiblement les mêmes que dans les expériences manganiques.

Pourquoi ce grain ? On doit penser qu'étant mieux "calorifugé" que les autres, ou mieux placé dans le courant gazeux, il voit, de ce fait, sa température s'élever initialement légèrement plus. Son activité augmente, il s'échauffe plus, et peu à peu atteint le rouge sombre; cela nous montre l'importance des questions locales : si nous déplaçons le grain rouge, il peut, dans sa nouvelle position, devoir céder trop de calories et sa température baissant, devenir inactif.

Nous comprenons également que même si ce grain s'use, il ne peut y avoir d'usure vis-à-vis de 500 mg de produit : à la seconde opération un seul autre grain s'usera si ce n'est d'ailleurs le même qui, s'échauffant par conductibilité, atteindra la température minima, où, dans son état actuel, il peut lui-même catalyser; profitant des conditions locales favorables, il catalysera alors à nouveau la quasi totalité de l'oxydation du benzène.

Cette explication est suggérée par la faible quantité de grains différenciés (gris métallique) qui existe à la surface du catalyseur, à la suite de nombreuses opérations.

Elle nécessite la preuve qu'un grain suffit pour pouvoir catalyser l'oxydation d'une importante quantité de benzène.

D'où les expériences suivantes :

3°/ - Expériences sur quelques grains d'oxyde (3 ou 4 = 10 mg)

Air sursaturé en benzène

Nous avons pris un tube en U dont le demi-cercle inférieur possède une section rétrécie, y avons placé 3 ou 4 grains et étudié le pouvoir catalytique de ces quelques 10 mg de produit.

Ne pouvant mesurer la température d'un grain, trois grandeurs nous étaient accessibles : température du four, quantité de benzène oxydé, grain rouge ou noir; nous avons ainsi vérifié les points suivants :

Le phénomène d'usure masqué par le trop grand nombre de grains dans les précédentes expériences.

Comme dans le cas des oxydes manganiques, la température du four, nécessaire pour qu'un grain soit porté au rouge sera par exemple 300°C, puis 320, 330 ... ; finalement même à 400° les grains ne peuvent plus fonctionner, et ce, après un temps total de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures. Après usure le grain est gris métallique.

Un grain catalyse l'oxydation de 70 à 90 % du benzène oxydable par les 50 cc d'air/minute envoyés. Nos lectures d'HCl rapportées à 1 minute sont en effet toutes comprises entre 3 et 4 cc.

Le grain rouge, seul, travaille. En effet, le résultat est indépendant de la température du four (plus de 300°C ou 30°C si nous sortons le tube à catalyse du four), ce qui prouve que les autres grains ne fonctionnent pas du moins de façon sensible : si non, la lecture serait plus forte lorsque le tube est à 300°C.

Les températures minima auxquelles il faut porter le four pour qu'un grain puisse devenir rouge sont :

- 220° pour Co^{M}_{N}
- 260° pour Co_{h}
- 270° pour Co^{h},

températures vite portées à 280-310°C, car l'on constate après les 2 ou 3 premières expériences une diminution d'activité très sensible qui doit correspondre à la destruction d'une possibilité d'amorçage plus faible qu'avec les oxydes manganiques.

Ces températures sont nettement plus élevées que celles utilisées avec 500 mg de produit, comme nous devions le prévoir. Au sein d'une masse de produit le grain ne doit que s'échauffer : ici il lui faut échauffer tous les corps inertes avoisinants. Aussi la température du four, et donc du grain au départ, doit-elle être telle que le produit peut déjà permettre l'oxydation d'une importante quantité de benzène.

Nous avons, enfin, remarqué "visuellement" l'amorçage à rebours.

Ainsi si nous numérotons les grains 1,2,3,4; c'est le grain 1 qui rougeoit d'abord. Après plusieurs expériences c'est le 4 et s'il est contigu au 3 autres nous voyons ceux-ci rougir et finalement, seul le 1 reste rouge, durant toute la durée de l'expérience : nous vérifions ainsi qu'un grain plus usé qu'un autre, peut fonctionner de préférence à ce dernier, s'il est mieux placé dans le courant gazeux.

Naturellement si nous retournons le tube en U, l'ex-grain n° 4, qui devient le 1', fonctionne dès le début et sans arrêt, puisqu'il réunit les deux avantages d'être le moins usé et le mieux placé; les autres restent inactifs.

Remarque - Nous n'avons pas noté d'oxydation en faisant passer à 300°C sur 3 ou 4 grains Co^{M} un air chargé à 1 mg de benzène/minute, ce qui met à nouveau en évidence l'influence de la pression partielle des constituants du mélange gazeux.

4°/ - Etude des produits cobaltiques :

Analyse

Réduction

Oxydation

L'hétérogénéité des 500 mg de catalyseurs contenus dans le tube après une expérience ne permet pas l'étude d'une partie de ces produits. Il nous a donc été imposé de faire toutes nos analyses sur les produits utilisés grain par grain, obtenus parfois après une semaine d'expérimentation : d'où une faible quantité de "matière première" recueillie.

Nous avons, en général, uniquement analysé nos oxydes, après avoir vérifié sur quelques-uns que, comme dans le cas du manganèse, il y a pour un même produit corrélation entre densité plus forte, surface et hydratation plus faibles.

Le seul phénomène secondaire nettement observé étant l'usure, nous avons analysé chaque classe de produits aux stades initiaux, usés, et après quelques heures de fonctionnement.

Voici les résultats :

	Produit initial		Produit usé
Co^M n°654	86,5 en $Co_2O_{2,74}$ d=3,2 S=90	97% $Co_2O_{2,10}$	100 Co,CoO d = 5,5 S = 15
Co^N n°611	95 $Co_2O_{2,72}$ d=5 S=20	96% $Co_2O_{2,25}$	100 Co, 1.2 CoO d = 5,6 S = 15
Co^h n°558	86 $Co_2O_{2,88}$ d=3,7 S=80	97% $Co_2O_{2,07}$	100 Co,CoO d = 5,9 S = 15

Un produit usé est donc presque réduit à l'état métallique !

Si l'on considère que lorsqu'on arrête l'envoi de benzène, le produit a évidemment tendance à s'oxyder, on doit penser qu'aux températures où sont portés les grains, l'équilibre produit, air, benzène est Co métallique, air, benzène.

Et parallèlement aux produits manganiques nous devons supposer une modification de structure du produit : favorisé par la haute température à laquelle il est porté le catalyseur acquiert la structure du cobalt métallique et devient de moins en moins oxydable. D'où l'obtention de produits usés moins riches en oxygène que CoO !

Réduction des oxydes cobaltiques

Symétriquement à l'étude faite sur les produits manganiques, nous réduisons les catalyseurs cobaltiques à différentes températures, par de l'azote chargé de 5 ou 1 mg de benzène/minute.

Disons de suite que nous n'avons pas tracé les courbes A et B (cf. § 68), les conclusions tirées de l'examen du graphique n° 13 relatif aux trois classes étant nettement différentes :

1°/- Comme la bibliographie le fait prévoir, les oxydes cobaltiques sont beaucoup plus facilement réductibles que les oxydes de manganèse, d'où la pente beaucoup plus forte des courbes cobaltiques.

2°/- Fait essentiel : les produits sont réductibles en CoO : il est en effet normal de penser que la réduction conduisant à des oxydes moins oxygénés que Co_3O_4, nous aurions, poursuivant plus longtemps notre expérience, CoO comme limite; cela pour des températures supérieures à 175°C Co^M ; 200°C Co^N ; 200°C Co^h et un envoi de benzène d'au moins 5 mg/minute.

Par suite la couche externe au cours d'une expérience doit être CoO, si la température avoisine 400°C, et Co au rouge sombre, d'après le paragraphe précédent.

3°/- Nous avons toujours l'ordre Co^M, Co^N, Co^h. La réduction plus facile de $_{Co}N$ vis-à-vis de $_{Co}h$ devant provenir de la structure de Co^N issu précisément de CoO.

Oxydation

CoO est oxydable à l'air, même à température ambiante; vers 300° nous pouvons affirmer que sa vitesse d'oxydation est infiniment rapide vis-à-vis de l'oxydation de Mn_3O_4.

De plus l'oxygène fixé, l'est, nous l'avons vu dans notre introduction, sous forme monomoléculaire adsorbée. Peut-être cet oxygène est-il plus apte à oxyder le benzène que l'oxygène de Mn_2O_3.

Notons à ce sujet combien peut être peu sensible la différence entre les théories des centres actifs et de l'oxydo-réduction.

Ainsi les oxydes de cobalt fixent par adsorption de l'oxygène qui oxyde ensuite le benzène.

Doit-on dire : nous sommes en présence d'un phénomène d'oxydo-réduction, ou : il existe à la surface de l'oxyde des centres actifs qui activent l'oxygène venant au contact de leur surface et lui permettent ainsi de se fixer au benzène.

En conclusion : les oxydes cobaltiques présentent deux différences avec les oxydes manganiques quant aux phénomènes de réduction et ces différences se retrouvent dans la catalyse.

1°/- Une différence d'espèce

MnO_x est réductible en Mn_3O_4 ; CoO_x en CoO, ce dernier s'oxyde infiniment plus rapidement que Mn_3O_4. Les échanges consécutifs à une oxydo-réduction des produits cobaltiques doivent donc être plus rapides et élever davantage leurs températures.

Nous avons effectivement constaté qu'au cours de la catalyse un grain cobaltique devient rouge, jamais un oxyde de manganèse, et que les catalyseurs Co sont nettement plus actifs que les catalyseurs Mn.

2°/- Une différence d'ordre dans les classes, le produit Co^N étant plus facilement réductible que Co^h alors que par contre nous avons

$$Mn^h > Mn^N ,$$

c'est-à-dire que :

$$Co^M > Co^N > Co^h \quad \text{et} \quad Mn^M > Mn^h > Mn^N.$$

--=o=--

- RESUME et CONCLUSIONS -

I - Nous avons préparé des peroxydes cobaltiques, manganiques et cupromanganiques :

a/- par oxydation en milieu aqueux des protoxydes (notés Co^h et Mn^h)

b/- par oxydation par l'air des protoxydes purs (notés Co^N, Mn^N et $MnCu^N$)

c/- par pyrolyse à l'air des carbonates (méthode MATHIEU) (notés Co^M, Mn^M et $MnCu^M$),

et nous avons étudié leur action catalytique dans l'oxydation par l'air sec

α)- de l'oxyde de carbone à température ordinaire,

β)- du benzène et cyclohexane au-dessus de 200°C.

II - Les pouvoirs catalytiques des péroxydes suffisamment déshydratés et n'ayant pas une teneur en oxygène actif trop faible, n'accusent pas de différences considérables au cours de la catalyse de l'oxydation de CO. Nous avons mis en évidence les faits suivants :

1°/- La teneur en oxygène actif des peroxydes ne varie pas sensiblement au cours de leur utilisation.

2°/- Les produits cobaltiques sont plus actifs que les manganiques; ils sont aussi moins sensibles à l'effet désactivant de la température.

Co^h et Mn^N sont respectivement les moins efficaces, et Co^M et Mn^M les plus actifs.

3°/- Après avoir été portés à 400°C nos produits sont encore actifs dans les conditions expérimentales employées; la désactivation constatée par d'autres auteurs doit donc être due aux conditions opératoires différentes et plus particulièrement à la présence d'eau : le traitement à 400°C doit donc détruire la résistance à l'empoisonnement à l'eau et non l'activité du catalyseur. Celle-ci disparait après un traitement à 650°C.

4°/- Toujours dans des conditions où il ne peut se produire d'empoisonnement par l'eau, les produits MnCu sont supérieurs aux oxydes manganiques; la présence du cuivre, si elle accroit la résistance à l'empoisonnement, comme l'a constaté M. MATHIEU, permet donc également une augmentation de l'activité proprement dite du catalyseur.

II - Dans l'étude de l'oxydation catalytique du benzène, nous avons déterminé :

a) - le rapport benzène oxydé/benzène pouvant être oxydé, en fonction de la température;

b) - les variations de composition, de densité, de surface du catalyseur,

et nous avons séparé divers phénomènes secondaires accompagnant la catalyse.

1. - <u>Catalyse</u>

Le mécanisme de la catalyse peut être une oxydo-réduction du catalyseur par le couple oxygène/benzène : en effet l'activité catalytique, la réductibilité et l'oxydabilité des différents oxydes nécessitent des températures et montrent des variations identiques.

Ainsi :

α) Les classes de produits nécessitent, pour obtenir une même vitesse de réduction, des températures qui sont dans des positions respectives identiques à celles nécessitées pour obtenir une même activité catalytique.

β) Les oxydes cobaltiques sont réductibles en CoO, oxydés nettement plus facilement que Mn_3O_4 obtenu par réduction des oxydes manganiques et les catalyseurs cobaltiques sont plus actifs que les manganiques.

γ) Les produits Mn^M sont oxydables en $MnO_{1,88}$ contre $MnO_{1,66}$ pour les autres produits Mn, et les catalyseurs Mn^M sont les plus actifs des Mn.

Les produits de base ont des compositions voisines de Mn_3O_4 d'une part, CoO voire Co d'autre part; ce sont les états stables finaux des catalyseurs, résultant de leur évolution au cours du fonctionnement. Comme les catalyseurs "grillés" par une température trop élevée ou usés par des expériences prolongées n'ont pas une composition différente, à ces mêmes compositions doivent correspondre des structures différentes : l'une active, l'autre inactive.

Cette modification n'a pu être obtenue, à température élevée que par une agitation thermique permettant aux catalyseurs d'atteindre une structure homogène dans toute leur masse. Il n'est pas improbable que les mêmes phénomènes se réalisent superficiellement lors de la catalyse, par les mêmes oxydes, de l'oxydation de CO à la température ordinaire.

Nous avons montré que les activités des différents catalyseurs se classent dans le même ordre, qu'il s'agisse de l'oxydation de CO ou de C_6H_6 ; dans les deux études nous obtenons l'inversion des produits notés N et h pour les classes manganiques et cobaltiques, soit

Co^M Co^N Co^h et Mn^M Mn^h et Mn^N.

2. - Phénomènes secondaires

α)- La catalyse peut être amorcée à des températures relativement basses par réduction du catalyseur. L'appauvrissement superficiel en oxygène actif qui en résulte, supprime l'aptitude à l'amorçage, qui peut être rétablie par réoxydation, ou diffusion vers la surface de l'oxygène des couches centrales des grains.

β)- Le pouvoir catalytique des oxydes cesse après un fonctionnement plus ou moins long qui produit une usure du catalyseur.

γ)- Le rendement de l'oxydation n'est jamais égal à 100 %. La pression partielle du produit le moins "abondant" étant avec la température un facteur fondamental.

3. - Nous avons étudié quelques particularités dues à la forte exothermicité de la réaction catalysée. Cette exothermicité rend très difficile une détermination exacte de la température à laquelle s'effectue réellement la catalyse : par contre, elle donne un moyen commode de déceler cette catalyse et aussi de la localiser.

Très souvent une fraction seulement du catalyseur travaille (voire même un seul grain pour les Co) et sa température est notablement plus élevée que celle de l'enceinte réactionnelle.

De plus si les couches initiales sont devenues incapables d'amorcer la catalyse, cet amorçage se produit sur les couches terminales non usées; mais par propagation de l'échauffement de ces dernières la zone de catalyse retourne en arrière jusqu'aux couches initiales (amorçage à rebours).

En conclusion

Des peroxydes de cobalt et de manganèse, de préparations et de structures différentes, catalysent l'oxydation de molécules aussi différentes que CO, C_6H_6, C_6H_{12}. Les propriétés spatiales invoquées par M. MATHIEU ne sont donc certainement pas seules responsables du pouvoir catalytique des hopcalites bien que ce pouvoir soit lié à la structure des produits; celle-ci devant conditionner leurs facultés d'oxydation et de réduction, auxquelles nous rattachons les phénomènes catalytiques.

--=oOo=--

DEUXIEME THESE

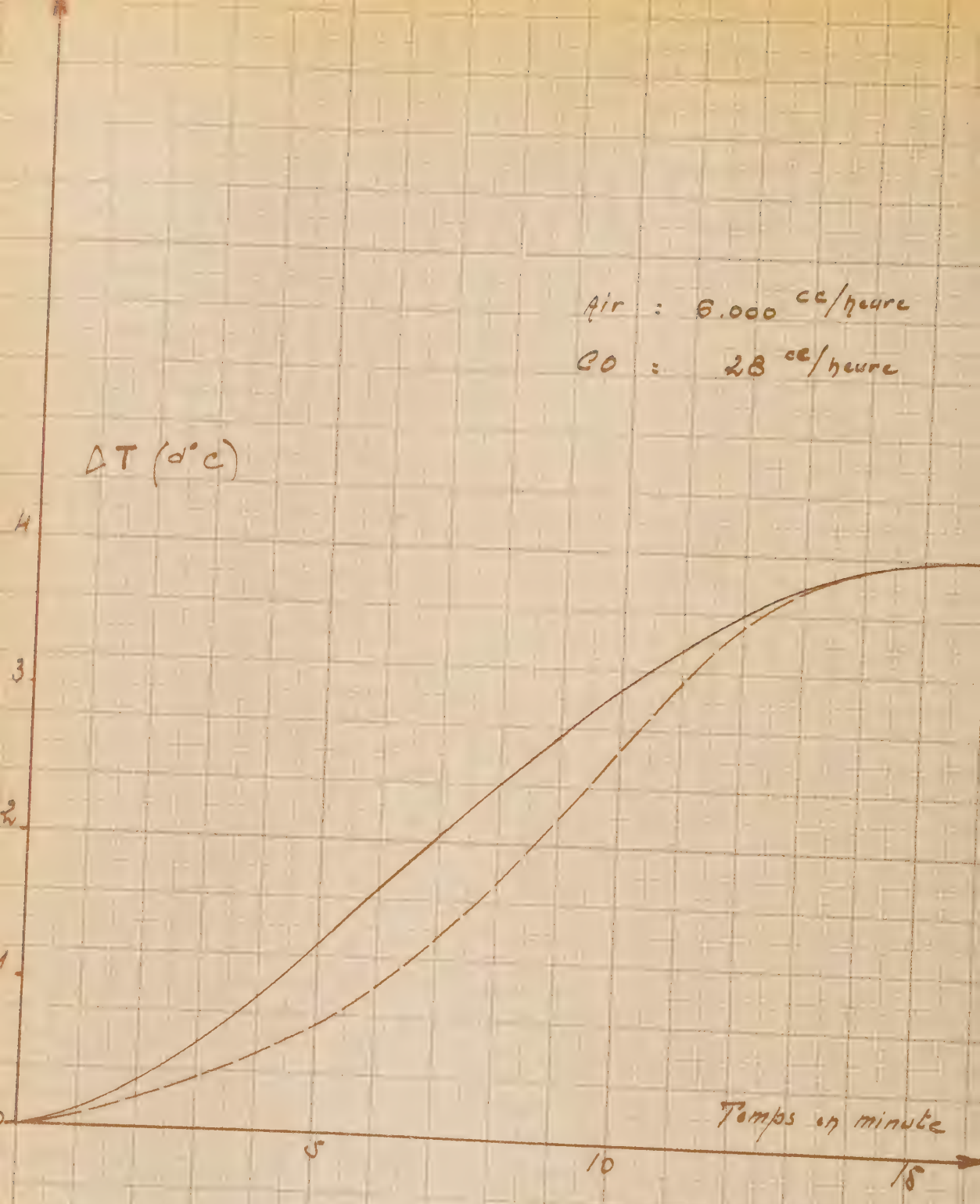
Proposition donnée par la Faculté

L'EXTRACTION LIQUIDE LIQUIDE

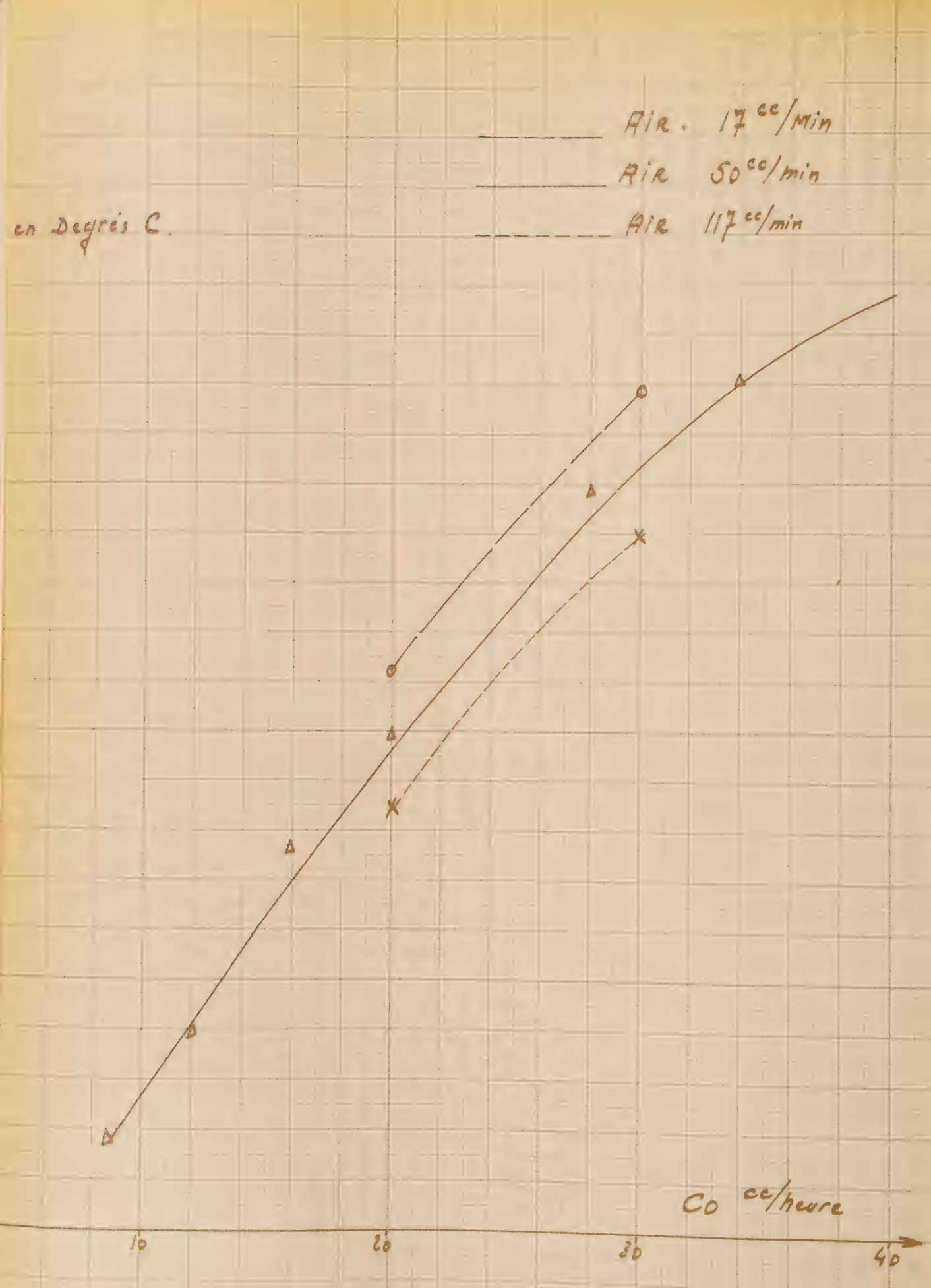
VU et APPROUVE :
NANCY, le 14 Juin 1954
Le Doyen de la Faculté des Sciences
URION

et PERMIS D'IMPRIMER
CY, le 15 Juin 1954
Recteur de l'Université de Nancy,
sident du Conseil d'Université,
CAPELLE

DOSAGE du C.O. MÉTHODE DIFFÉRENCIELLE	le. 4-5-1954 GRAPHIQUE N° 1


Air : 6.000 cc/heure
CO : 28 cc/heure
ΔT (d°c)
4
3
2
1
0
5
10
15
Temps en minute

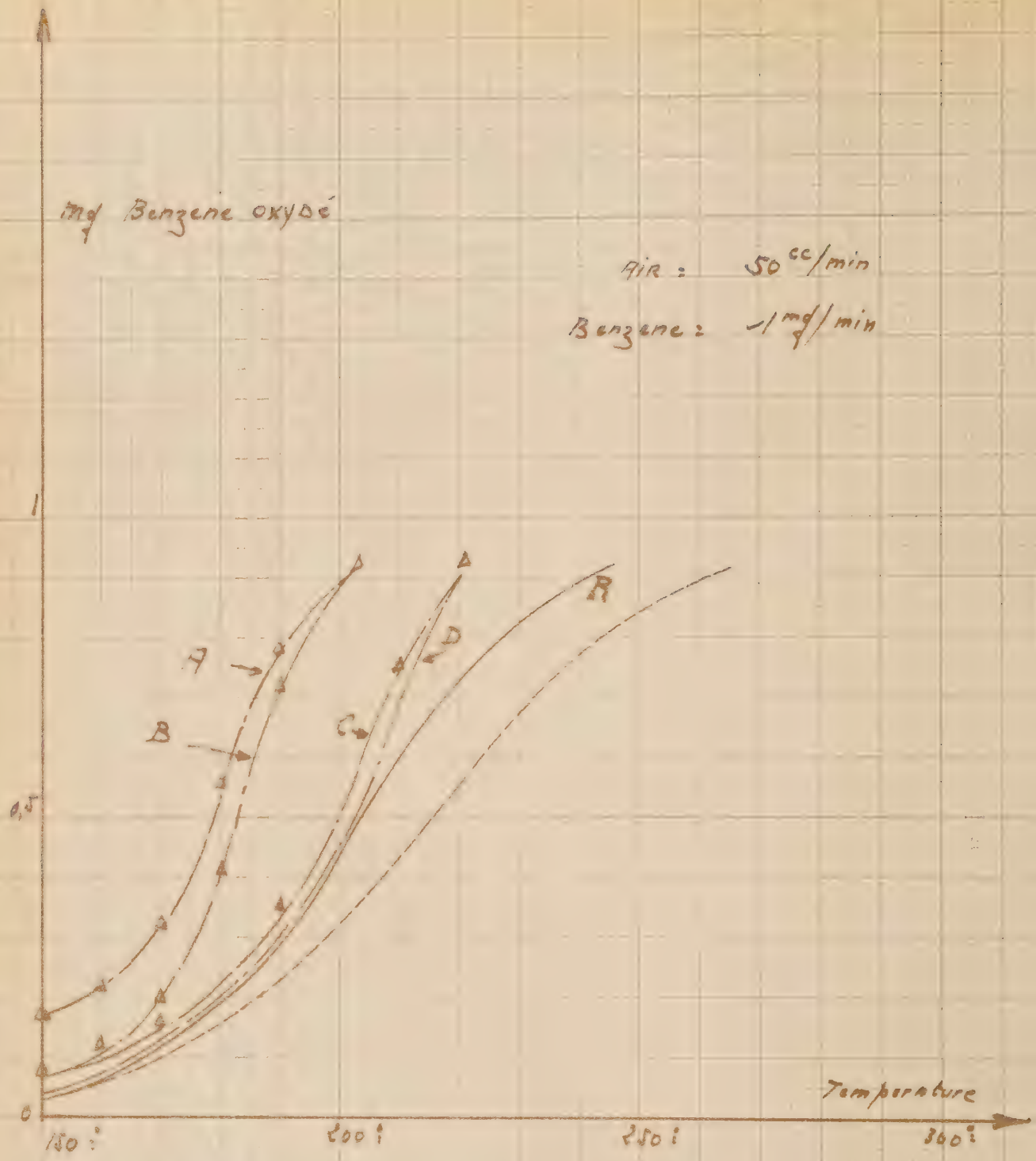
SAGE du C.O ODE DIFFÉRENTIELLE	le. 5·5·54 GRAPHIQUE N° 2


Air. 17 cc/min
Air 50 cc/min
Air 117 cc/min
en Degrés C.
Co cc/heure
10
20
30
40

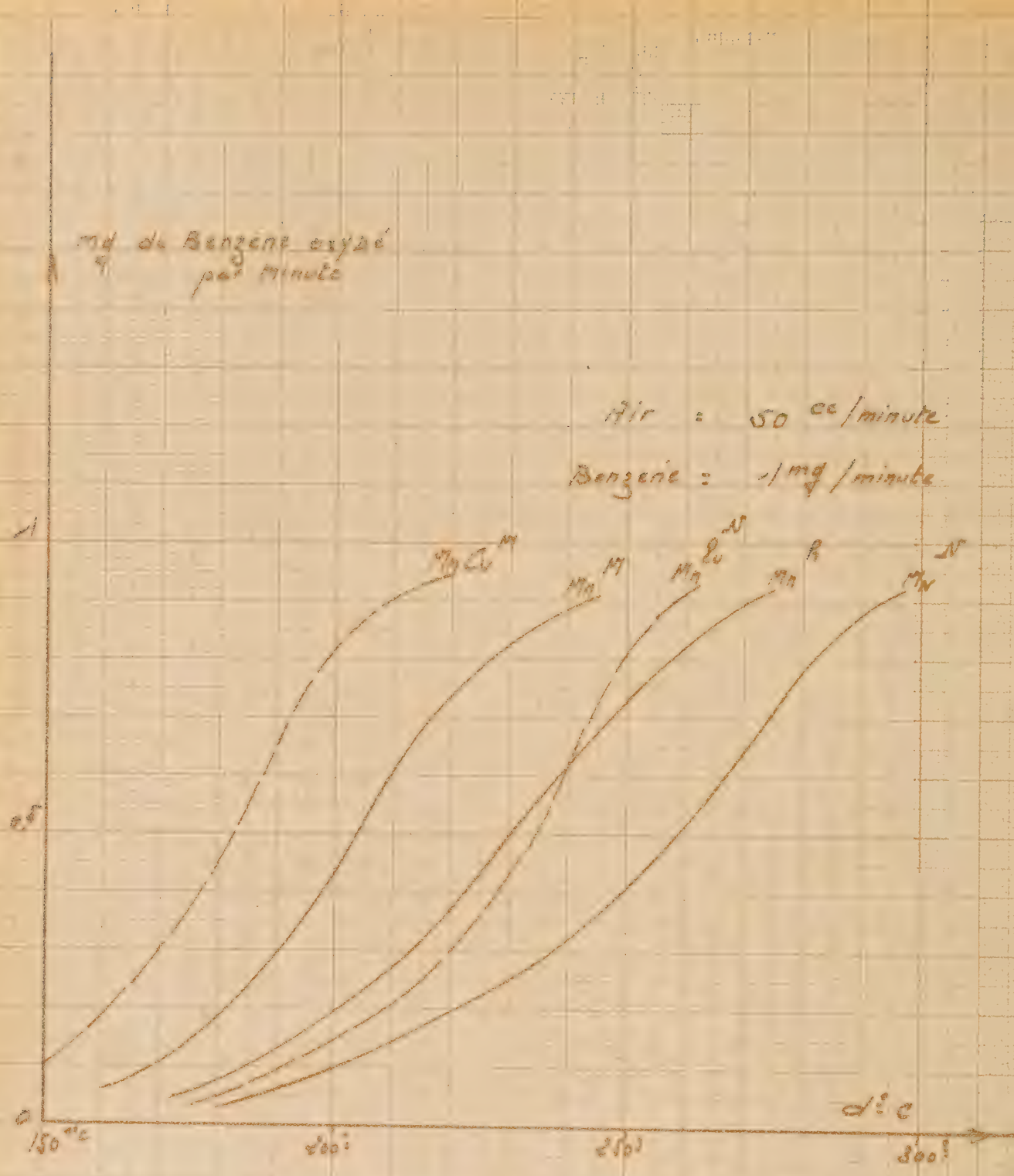
OXYDES MANGANIQUES

le 4. 5. 54

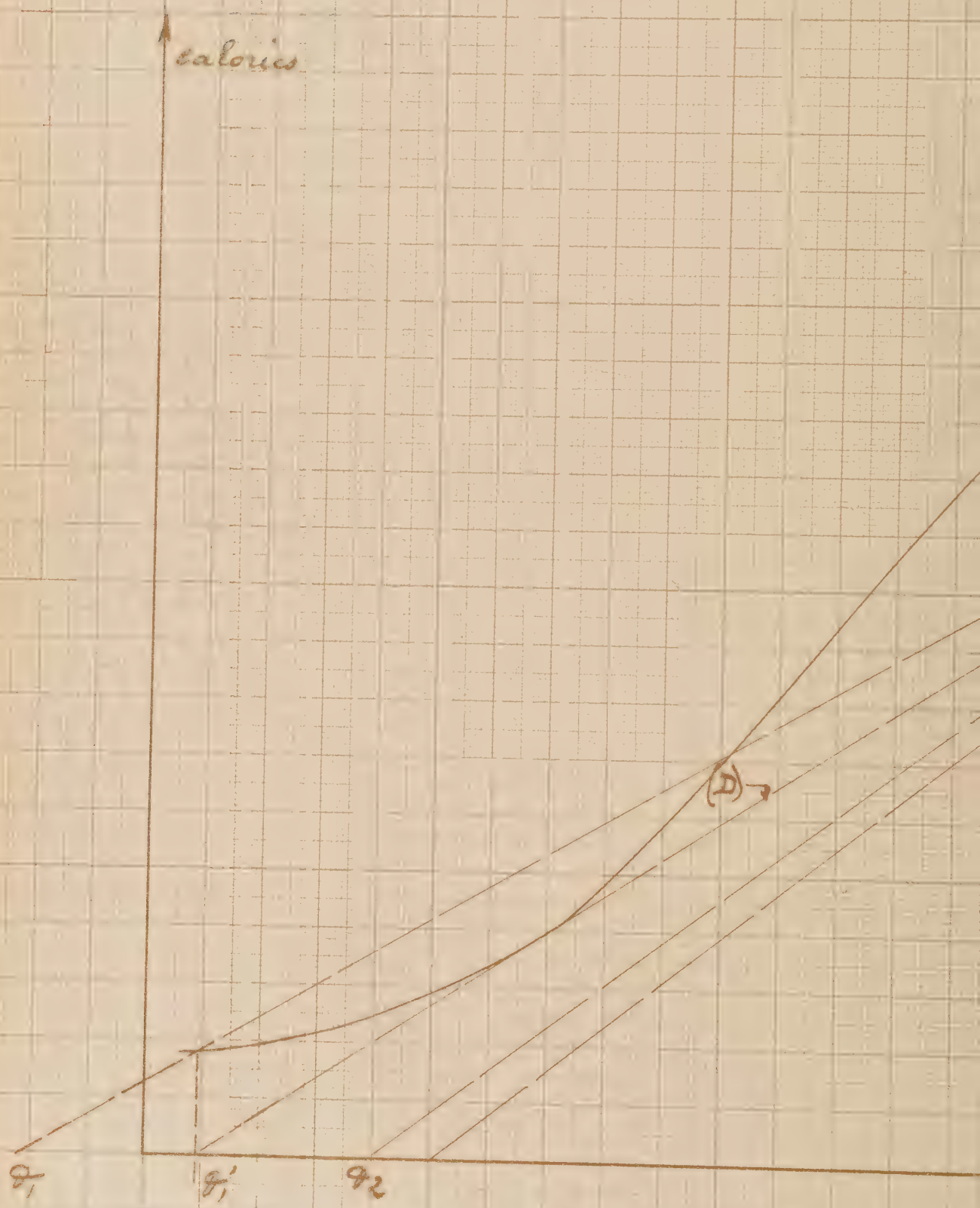
GRAPHIQUE N° 3


mg Benzene oxydé
Air : 50 cc/min
Benzene : ~1 mg/min
1
0,5
0
A
B
C
D
R
Temperature
150°
200°
250°
300°

OXYDES MANGANIQUES COURBE.. R	le 4.5.54 GRAPHIQUE N° 4


mg de Benzène oxydé par minute
Air : 50 cc/minute
Benzène : 1 mg/minute
1
0,5
0
150 °C
200
250
300
d° C

CALORIES FOURNIES (F) et DÉPENSÉES (D) par le CATALYSEUR placé dans une enceinte à la TEMPÉRATURE θ	le 5·5·54
	graphique N°5

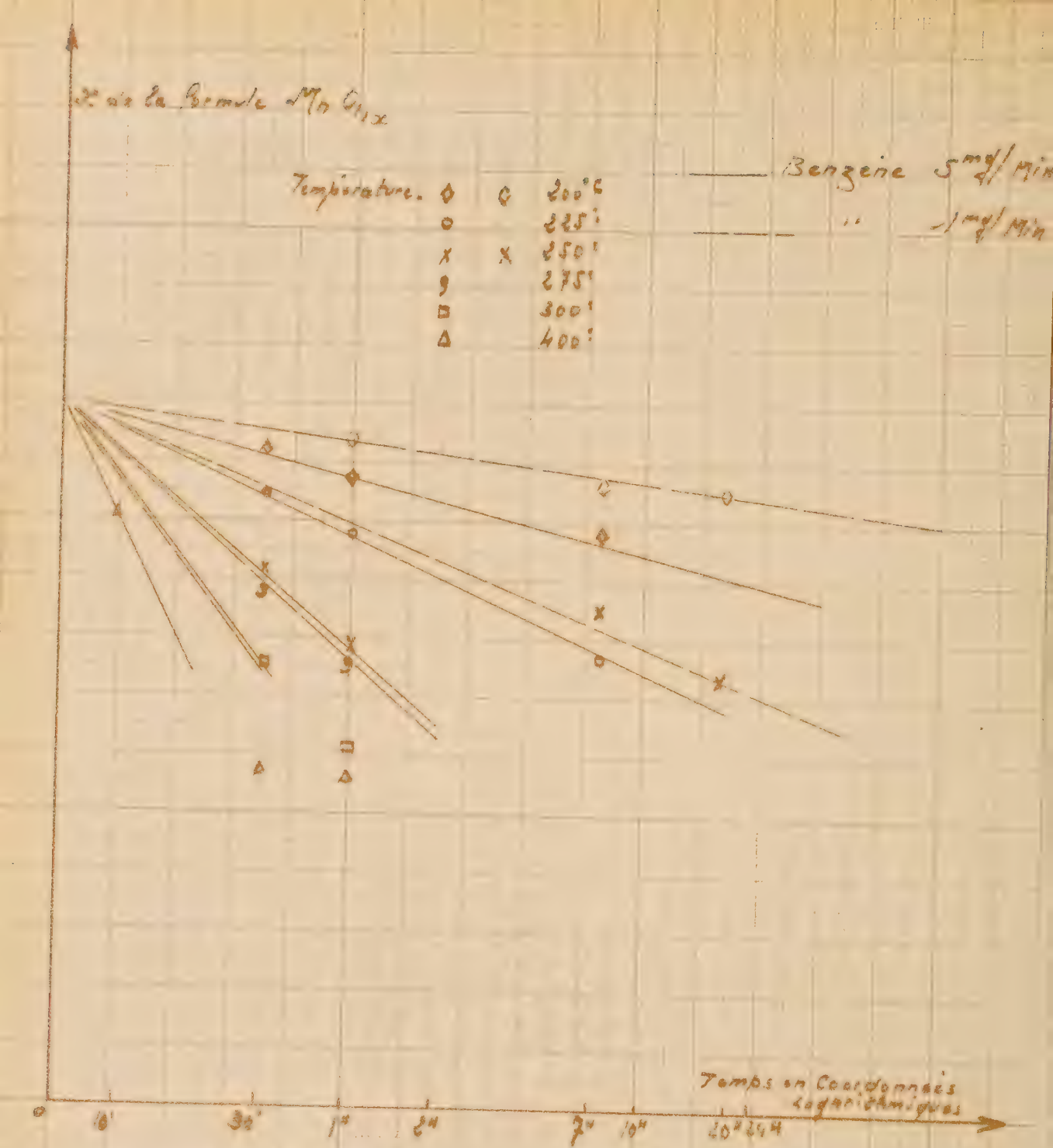

calorics
(D)
q_1
q_1'
q_2

F
Temperatura

TEMPERATURE du CATALYSEUR ACTIF cependant que DIMINUE la TEMPERATURE du FOUR	le 5-3 1954
	GRAPHIQUE N° 6

Température en °C
Température du produit
Température du four
c Mn M
Δ Mn h
Temps en minutes

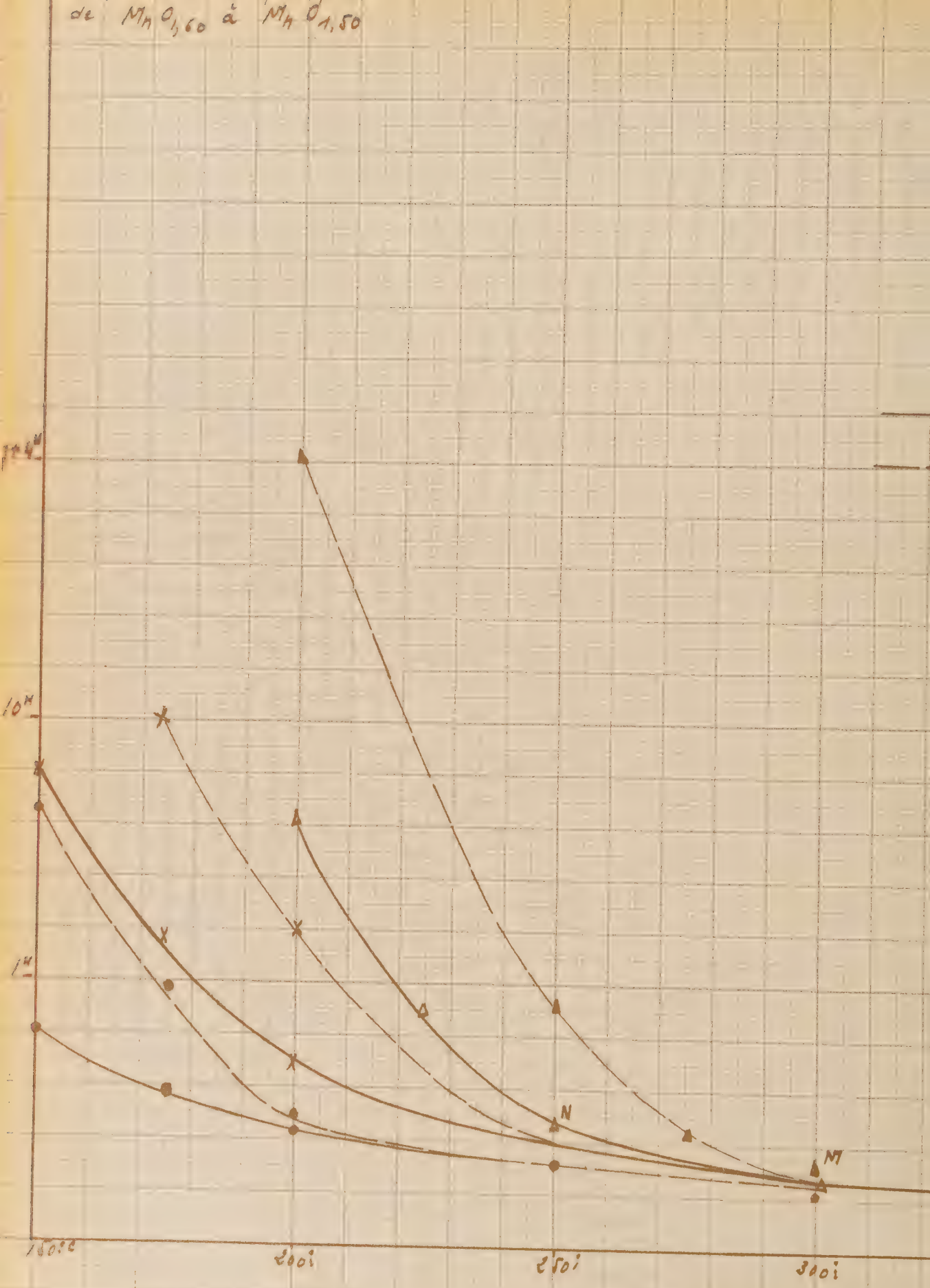
REDUCTION du Mn^N n° 122 par le BENZENE	le 4.5.54
	GRAPHIQUE N° 7



Temperature.
200°C
225°
250°
275°
300°
400°
Benzene 5 mg/Min
" 1 mg/Min
Temps en Coordonnées Logarithmiques
0
10'
30'
1H
2H
7H
10H
20H
24H

REDUCTION des OXYDES MANGANIQUES	le. 5. 5. 54
	GRAPHIQUE N° 8

de $M_h\,0_{1,60}$ à $M_h\,0_{1,50}$



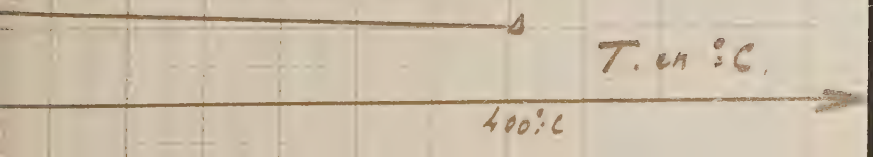
η_n^{M} = ●

η_n^{h} = x

η_n^{N} = Δ

— Courbe A

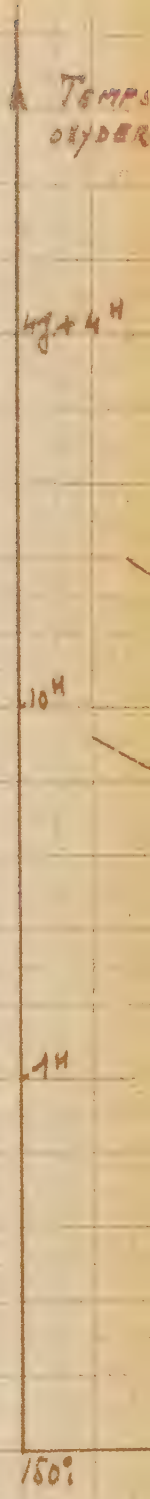
— Courbe B

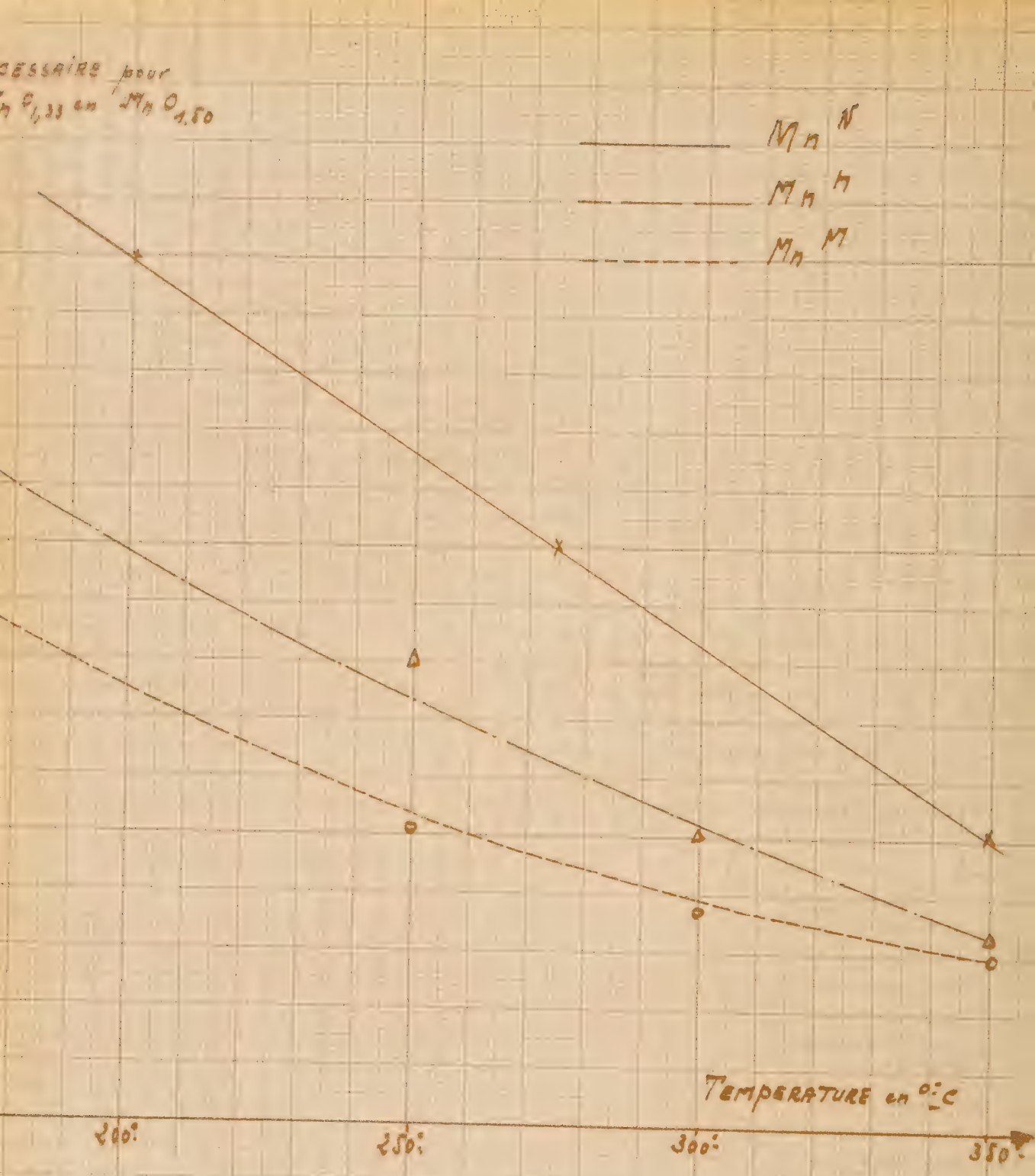


XYDATION des PRODUITS MANGANIQUES

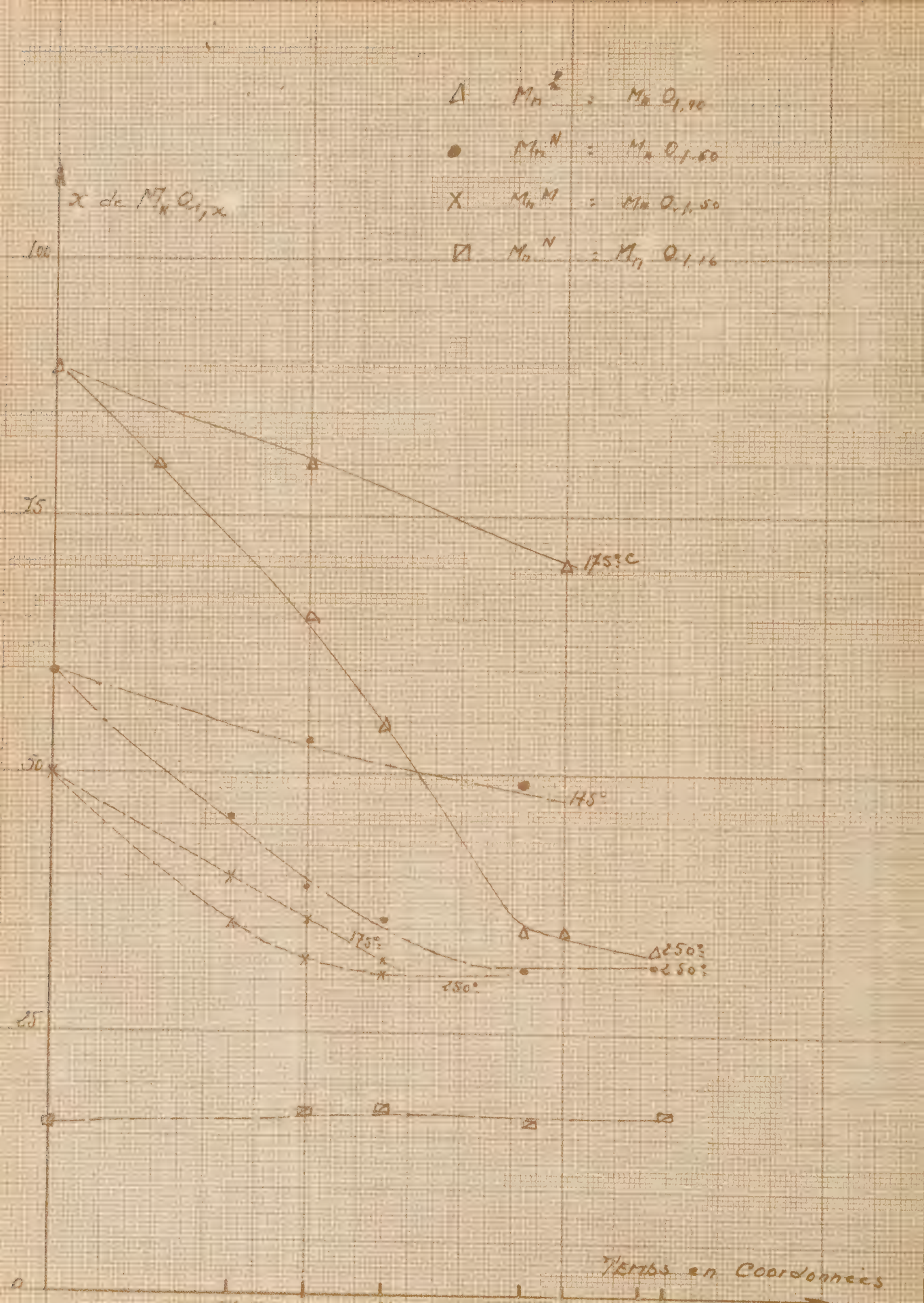
1e - 5-5-54

GRAPHIQUE N° 9



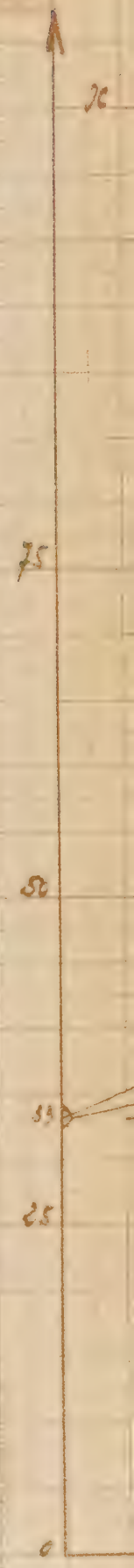

CESSAIRE pour
$_{n}O_{1,33}$ en $Mn\,O_{1,50}$
Mn^{N}
Mn^{H}
Mn^{M}
TEMPERATURE en °C
200°
250°
300°
350°

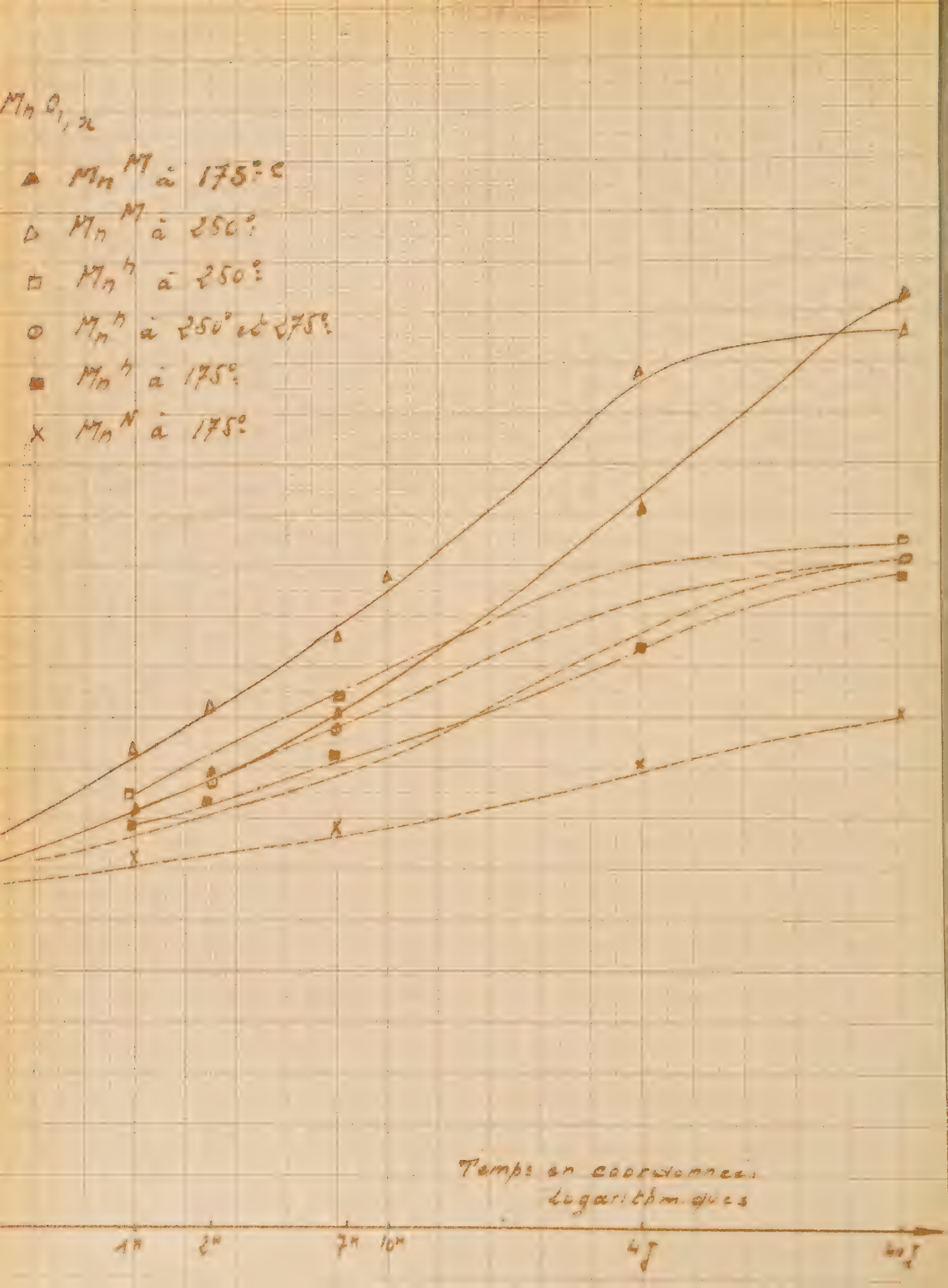
REDUCTION de QUELQUES OXYDES MANGANIQUES par le BENZÈNE	Le 5.5.54
(Azote chargé à 5 mg/minute)	Graphique N° 10



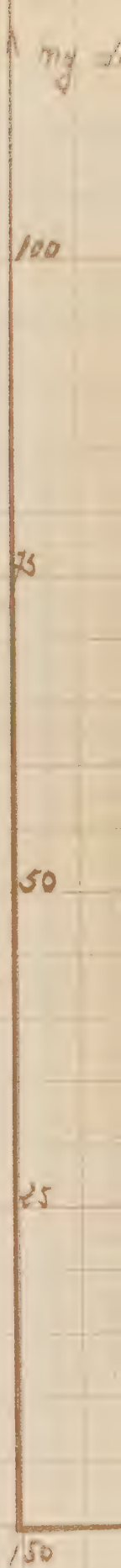
Δ $M_n^{\frac{1}{2}}$: $M_n O_{1,40}$
● M_n^N : $M_n O_{1,50}$
X M_n^M : $M_n O_{1,50}$
⊠ M_n^N : $M_n O_{1,16}$
x de $M_n O_{1,x}$
100
75
50
25
0
175°C
145°
175°
250°
250°
250°
Temps en Coordonnées

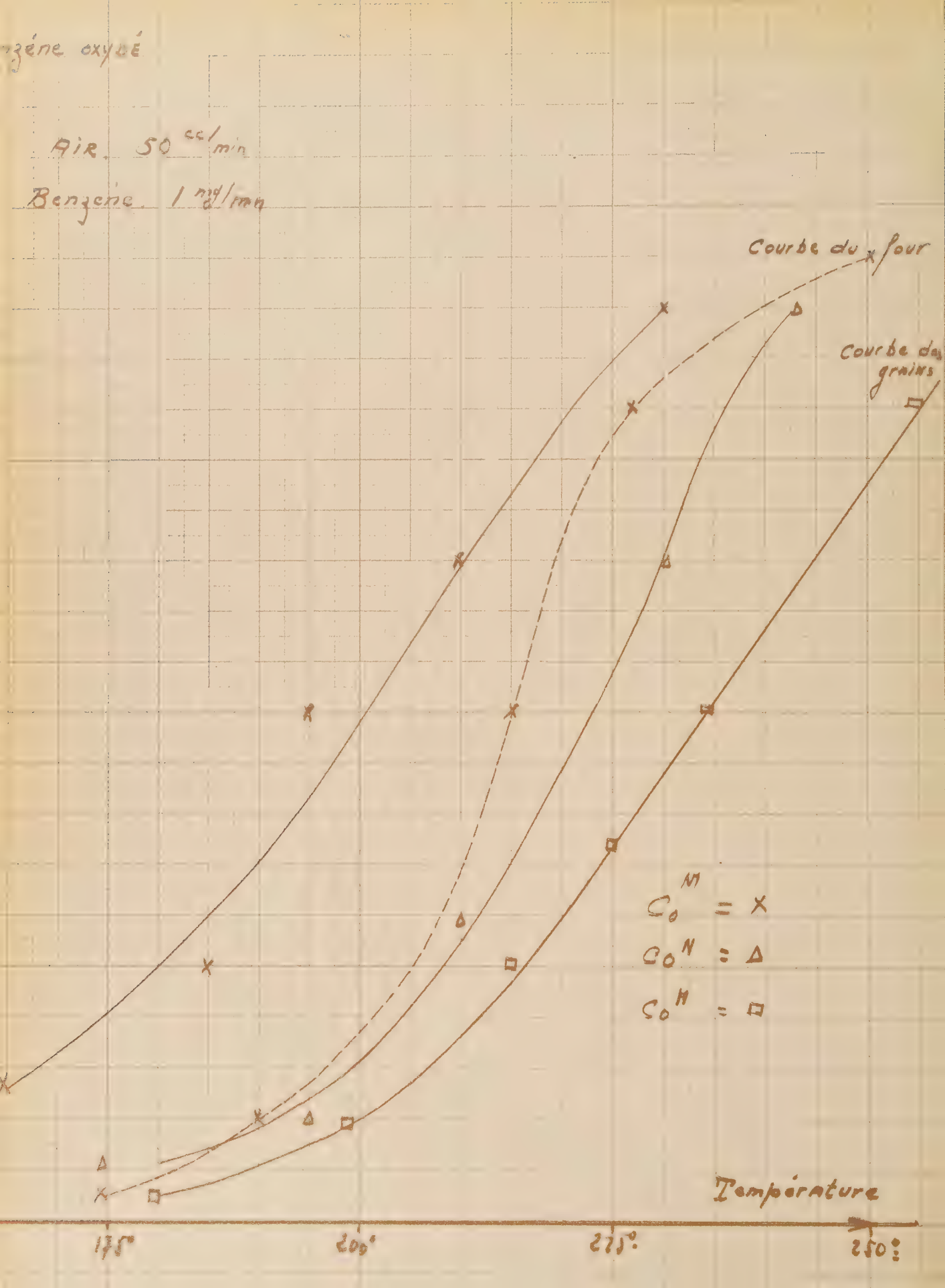
GRÉ DOXYDATION des OXYDES ONGANIQUES de DIFFÉRENTES ASSES en FONCTION du TEMPS	le - 5 - 5 - 54
	GRAPHIQUE N° II




$Mn\,O_{1,x}$
▲ Mn^{M} à 175°C
△ Mn^{M} à 250°
□ Mn^{h} à 250°
○ Mn^{h} à 250° et 275°
■ Mn^{h} à 175°
× Mn^{N} à 175°
Temps en coordonnées logarithmiques
1h
2h
7h
10h
4j
40j

OXYDES COBALTIQUES COURBE R	le. 5. 5. 54 GRAPHIQUE N° 12

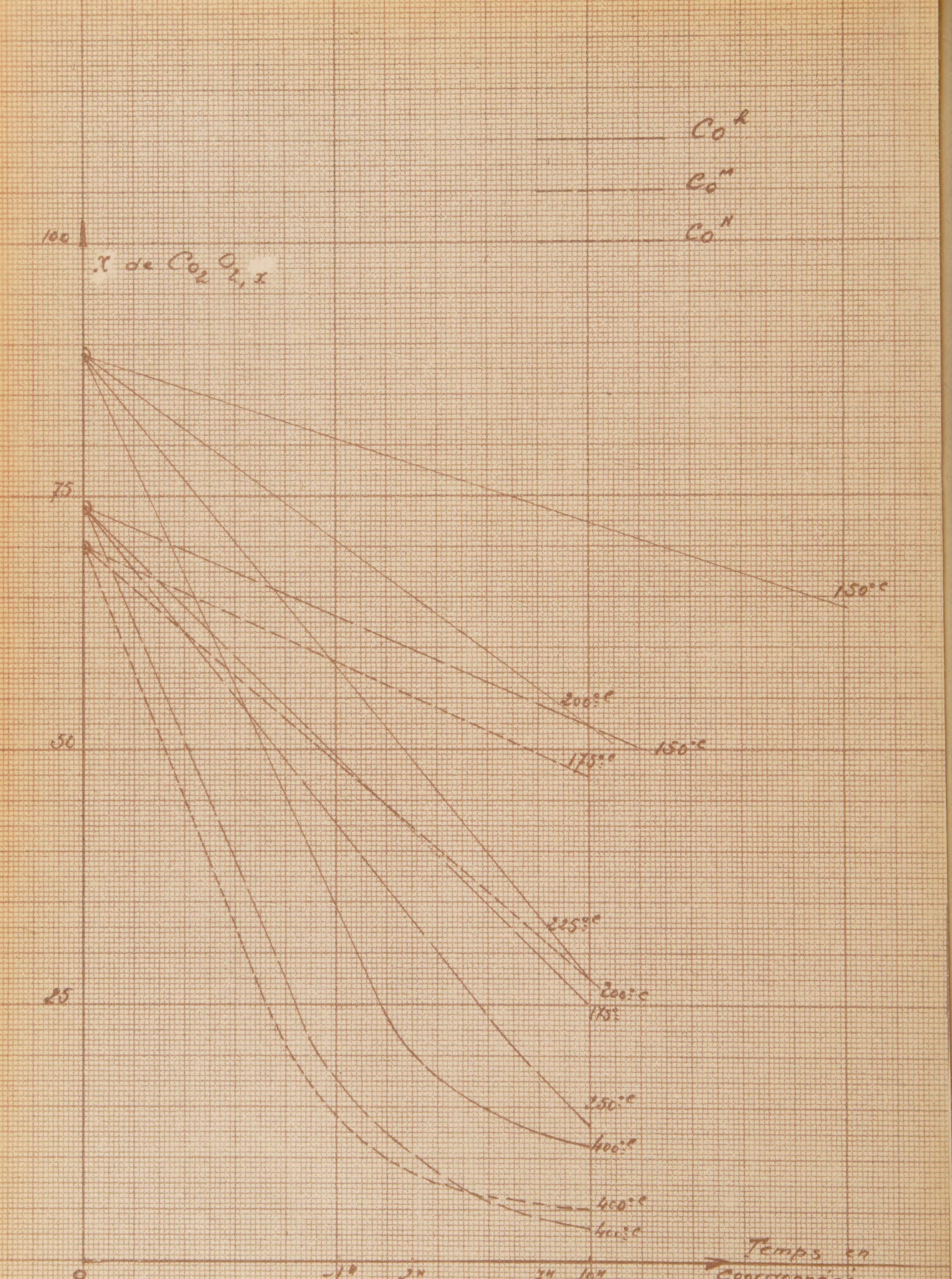



zène oxydé
Air 50 cc/min
Benzène 1 ml/mn
Courbe du four
Courbe des grains
C_0^M = X
C_0^N = Δ
C_0^H = □
Température
175°
200°
225°
250°

REDUCTION par le BENZENE des OXYDES COBALTIQUES en FONCTION du TEMPS à DIFFERENTES TEMPERATURES

Le 5.5.54

GRAPHIQUE N° 13


Co^k
Co^m
Co^n
100
x de $Co_2 O_{2,x}$
75
50
25
0
150°c
200°c
175°c
150°c
225°c
200°c
175°c
250°c
400°c
450°c
400°c
Temps